



Cláudia Sofia Nunes Gouveia

Licenciatura em Engenharia de Materiais

Elementos óticamente variáveis para sistemas de anti falsificação originários de celulose nanocristalina

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Materiais

Orientadora: Doutora Susete Fernandes, Investigadora em Pós-doutoramento, CENI-MAT/I3N- Departamento de Ciência dos Materiais, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Co-orientadora: Professora Doutora Maria Helena Godinho, Professora Associada com Agregação, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Doutor João Pedro Botelho Veiga, Professor Auxiliar do Departamento de Ciência dos Materiais, da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Arguentes: Doutor Pedro Lúcio Maia Marques de Almeida, Professor Adjunto do Departamento de Física, do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa do Instituto Politécnico de Lisboa

Vogais: Doutora Susete Maria Brazão Nogueira Fernandes, Investigadora Pós-Doutoramento do Departamento de Ciência dos Materiais, da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Maio, 2018

Elementos óticamente variáveis para sistemas de anti falsificação originários de celulose nanocristalina.

Elementos óticamente variáveis para sistemas de anti falsificação originários de celulose nanocristalina

Copyright © Cláudia Sofia Nunes Gouveia, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Elementos óticamente variáveis para sistemas de anti falsificação originários de celulose nanocristalina.

Elementos óticamente variáveis para sistemas de anti falsificação originários de celulose nanocristalina.

Para o meu irmão, Alexandre

Elementos óticamente variáveis para sistemas de anti falsificação originários de celulose nanocristalina.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à pessoa mais indispensável à realização deste trabalho: a minha orientadora Susete (Susy) Fernandes. Obrigada pela paciência, dedicação, disponibilidade, brincadeira e pelos lanches tardios e, também, por me incentivar a continuar, especialmente quando a preguiça gritava aos meus ouvidos. À professora Helena Godinho pela assistência e ao professor Canejo e à Ana Almeida um obrigada pela disponibilidade para esclarecer todas as minhas dúvidas laboratoriais.

Um agradecimento MUITO especial à minha família mais próxima, Armando, Camila, Alexandre, Deonilde e Camila por colocarem sempre o conhecimento em primeiro lugar e me incentivarem a aprender qualquer coisa que me apeteça porque ‘o saber não ocupa lugar’. Obrigada sobretudo por me ouvirem reclamar de muitas coisas com e sem razão ao longo deste quase interminável percurso académico, e por todo o dinheiro que gastaram com a minha aprendizagem de qualquer coisa. Eu sei que nem sempre fui muito dotada.

Gostava também de agradecer a um conjunto de pessoas especiais que me acompanharam e aturaram desde os tempos mais antigos de escola. Sem terem sido fulcrais neste trabalho em específico, foram definitivamente muito importantes na minha vida académica anterior. Sem escola não há dissertação. São eles: Mariana, Manu, Eira, Mesquita, Katy e Panquecas.

Aos meus colegas de laboratório pelos tempos de choro e angústia, mas também de alegrias e partilhas (de bolachas) e cafés: Diogo, a prova de que nano até é fixe e André, *Monster Crazy Lover*.

Àqueles que durante quase uma eternidade se mantiveram por perto de inverno e mais longe, mas não distantes, no verão: Tina, Digão, Bea Fumadora, Barreiro, Pipuxa, João Duarte, Tomás, Lourenço, e outros tantos que não me lembro devido à hora tardia. Por tantas e tão boas que são impossíveis de esquecer (e enumerar). Aos derradeiros *compañeros de piso*: Diogo e Gil.

Por fim agradeço ao João que é Gordinho de paciência, compreensão e muito humor.

O financiamento deste trabalho foi concedido pela FEDER através do programa COMPETE 2020 e fundos nacionais, pela FCT- Fundação para a Ciência e Tecnologia, ao abrigo do projeto POCI- 01-0145-FEDER-007688 (Referenciar UID/CTM/50025) e através da M-ERA.NET, uma rede financiada pela EU, para o projeto 2/0007/2016 – CellColor.

Elementos óticamente variáveis para sistemas de anti falsificação originários de celulose nanocristalina.

Resumo

Globalmente, a falsificação de bens e produtos representa um enorme desafio societal, que origina uma procura constante de novos elementos de segurança baseados em dispositivos com propriedades óticas variáveis (elementos óticamente variáveis - EOVS). Os EOVS possuem a capacidade de alterar a sua aparência na presença de estímulos externos tal como a luz.

Membranas de celulose nanocristalina (CNC), produzidas a partir de uma fase líquida cristalina, apresentam coloração estrutural, reflexão seletiva da luz polarizada circular à esquerda e transmissão seletiva da luz polarizada circular à direita, contudo estas características óticas são difíceis de reproduzir por impressão ou cópia, pelo que poderão originar EOVS. No entanto, estas membranas são quebradiças limitando a sua aplicação.

Deste modo, pretendeu-se produzir membranas compósitas de CNC com adição da hidroxipropilcelulose (HPC), por forma a melhorar as propriedades mecânicas dos filmes, conservando as características óticas descritas. Estes materiais foram conseguidos por adição de HPC, em diferentes proporções, a uma suspensão de CNCs, que foram obtidas por hidrólise ácida. As membranas preparadas apresentam coloração estrutural que desaparece à medida que a quantidade de reforço (HPC) aumenta. Por observação das amostras ao microscópio ótico e por espetrometria foi possível verificar que o comprimento de onda máximo refletido pela amostra aumentava com a introdução de HPC, desde o visível até ao infravermelho próximo. Para além disso a microscopia eletrónica de varrimento revelou que a organização estrutural à nanoescala tinha sido conservada

Este trabalho demonstra que é possível ajustar as propriedades óticas dos materiais compósitos, CNCs/HPC, de modo a controlar os comprimentos de onda refletidos pelas amostras, preservando a organização estrutural e melhorando a elasticidade das mesmas. Este sistema compósito mostra-se bastante promissor para a utilização como EOVS.

Palavras-chave: celulose nanocristalina, hidroxipropilcelulose, membranas compósitas, elementos óticamente variáveis, cor estrutural.

Elementos óticamente variáveis para sistemas de anti falsificação originários de celulose nanocristalina.

Abstract

Worldwide, counterfeit goods and products has become an enormous problem that leads to a constant search of new security systems based on optical variable devices (OVD). OVDs are able to change its appearance in the presence of external stimuli such as light.

The membranes of cellulose nanocrystals (CNC), produced from a liquid crystalline phase exhibit structural coloration, left-handed circularly polarized (LCP) light reflection and right-handed circularly polarized (RCP) light transmittance. These optical features are extremely difficult to reproduce by printing or photocopy techniques so, they might originate OVD's, however, these membranes are brittle, limiting their application.

Thus, it was intended to produce CNC composite membranes with the addition of hydroxypropyl-cellulose (HPC) to improve the mechanical properties of the films, while retaining the described optical features. These materials were achieved by adding HPC at different concentrations, in a CNC suspension, where the nanocrystals were obtained by acid hydrolysis. The prepared membranes show structural coloration, which disappears as the quantity of HPC increases. By observing the samples with an optical microscope and spectrometry analysis, it was possible to verify that the maximum wavelength reflected increased with the addition of HPC, from the visible region to the near infrared. However, scanning electron microscopy revealed that at nanoscale, structural organization had been conserved.

This work shows that it is possible to adjust the optical features of composite materials, CNCs/HPC, in order to tune the wavelengths reflected by the samples, while preserving their structural organization and improving their elasticity. This composite system appears to be quite promising for use as OVDs.

Key words: cellulose nanocrystals, hydroxypropylcellulose, composite membranes, optical variable devices, structural colour

Elementos óticamente variáveis para sistemas de anti falsificação originários de celulose nanocristalina.

Conteúdo

SIMBOLOGIA E ABREVIATURAS.....	XIX
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 <i>Cristais Líquidos.....</i>	<i>2</i>
1.2 <i>Celulose e derivados.....</i>	<i>3</i>
1.3 <i>Materiais compósitos de CNC e possíveis aplicações como EOVs.....</i>	<i>5</i>
2 MATERIAIS E MÉTODOS	7
2.1 <i>Produção de celulose nanocristalina</i>	<i>7</i>
2.2 <i>Produção das suspensões de LC CNC e CNC/HPC e das respectivas membranas</i>	<i>7</i>
2.3 <i>Caraterização.....</i>	<i>8</i>
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	9
3.1 <i>Celulose nanocristalina</i>	<i>10</i>
3.2 <i>Fase líquida cristalina.....</i>	<i>15</i>
3.3 <i>Membranas compósitas.....</i>	<i>17</i>
3.4 <i>Ensaio mecânicos</i>	<i>27</i>
4 CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS	31
5 REFERÊNCIAS	33
6 ANEXOS	37
6.1 <i>Caracterização das membranas de CNC e CNC/HPC.....</i>	<i>37</i>
6.2 <i>Medições de Comprimentos e larguras das CNCs.....</i>	<i>37</i>
6.3 <i>Fase líquida cristalina.....</i>	<i>39</i>

Elementos óticamente variáveis para sistemas de anti falsificação originários de celulose nanocristalina.

Lista de figuras

FIGURA 1.1 IMAGENS DA BANDA, ONDE ESTÁ CONTIDO UM HOLOGRAMA, DE UMA NOTA DE 5€ ONDE SE OBSERVA A ALTERAÇÃO DA COLORAÇÃO DE ACORDO COM UM ÂNGULO DE OBSERVAÇÃO (ESQUERDA PARA A DIREITA) [4].	1
FIGURA 1.2 REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ORIENTAÇÃO MOLECULAR NAS FASES LÍQUIDAS CRISTALINAS NEMÁTICA (A) E NEMÁTICA QUIRAL (B). NOTE QUE APESAR DA REPRESENTAÇÃO APRESENTAR MOLÉCULAS/UNIDADES SEPARADAS, O MEIO EM QUE ESTÃO INSERIDAS É CONTÍNUO.	2
FIGURA 1.3 REPRESENTAÇÃO DA UNIDADE REPETITIVA DA CELULOSE, A CELOBIOSE. [12]	3
FIGURA 1.4 REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA RADIAÇÃO REFLETIDA E TRANSMITIDA SOB POLARIZAÇÃO CIRCULAR À ESQUERDA (A) E À DIREITA (B), RESPECTIVAMENTE.	4
FIGURA 3.1 ESPETROS DE IV-TF DAS MEMBRANAS DE CMC (TRAÇO AZUL) E CNC (TRAÇO VERMELHO) ONDE SE DISTINGUEM AS BANDAS DE VIBRAÇÃO DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS DE C-O, C-H, O-H E S-O.	10
FIGURA 3.2 DIFRATOGRAMAS DE DRX DE CELULOSE MICROCRISTALINA (AVICEL® PH-101) E DE UMA MEMBRANA DE CELULOSE NANOCRISTALINA OBTIDA.	12
FIGURA 3.3 IMAGEM DE MFA DAS CNC DISPERSAS EM MICA MUSKUVITE (DEPOSIÇÃO DE UMA GOTA DE SUSPENSÃO AQUOSA DE CNC (0,01%P/P)) EM MODO <i>AMPLITUDE RETRACING</i> . CONSIDEROU-SE UMA JANELA DE 2µmX2µm. RETIRADA COM O <i>FREEWARE</i> GWYDDION.	13
FIGURA 3.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (VERMELHO) E TÉRMICA (DSC, AZUL) EFETUADA ÀS AMOSTRAS DE CELULOSE MICROCRISTALINA (TRAÇO INTERROMPIDO) E DE CELULOSE NANOCRISTALINA (TRAÇO CHEIO) OBTIDA POR HIDRÓLISE ÁCIDA DAS CMCs.	14
FIGURA 3.5 IMAGENS DE POM EM TRANSMISSÃO DE SUSPENSÕES DE CNC COM 2,5 (A); 4,5 (B) E 8,5 (C) %P/P. AS BARRAS DE ESCALA CORRESPONDEM A 50 µm.	15
FIGURA 3.6. SEPARAÇÃO DE FASES DAS SUSPENSÕES DE CNC COM AS CONCENTRAÇÕES DE 2,5%, 3,03%, 4,5%, 6,5% E 8,5 %P/P PARTINDO DE UMA SUSPENSÃO DE 11% P/P DE CNC. ESCALA REFERENTE A 2 CM.	16
FIGURA 3.7 FRAÇÕES VOLUMICA ANISOTRÓPICA DA SUSPENSÃO DE CNC EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE NANOPARTÍCULAS.	17
FIGURA 3.8 FOTOGRAFIAS DAS SUSPENSÕES DE CNC (A) E CNC COM 10% DE HPC (B) OBTIDAS ENTRE POLARIZADORES CRUZADOS. NESTAS IMAGENS JÁ SE OBSERVA A SEPARAÇÃO DAS DUAS FASES: ISOTRÓPICA (MAIS TRANSPARENTE E SUPERIOR NO LÍQUIDO) E ANISOTRÓPICA (FASE COM ASPETO LEITOSO NA PARTE INFERIOR DO FRASCO). AS BARRAS DE ESCALA REPRESENTAM 1 CM.	17
FIGURA 3.9 FOTOGRAFIAS DAS MEMBRANAS COMPÓSITAS DE CNC E HPC TAL QUE A-C) 0, D-F) 10, G-I) 20, J-M) 30, N-P) 40 E Q-S) 50 % P/P DE HPC, RESPECTIVAMENTE, OBSERVADAS SOB LUZ VISÍVEL E COM RECURSO A POLARIZADOR CIRCULAR ESQUERDO E DIREITO (INDICADOS PELO SENTIDO DAS SETAS). A BARRA DE ESCALA CORRESPONDE 1CM	19
FIGURA 3.10 ESPETRO DE IV-TF DAS MEMBRANAS DE CNC/HPC COM 10% DE HPC (TRAÇO VERMELHO) E DE HPC (TRAÇO AZUL).	20
FIGURA 3.11 DIFRATOGRAMAS DAS MEMBRANAS DE CNC COM 50% P/P DE HPC (A), DE CNC (B) E DE HPC (C)	21

FIGURA 3.12 ESPETRO DE UV-VIS-NIR DAS AMOSTRAS DE CNC, 10%, 20%, 30%, 40% E 50% DE HPC. CONSOANTE O AUMENTO DE HPC NA MEMBRANA, MAIOR O COMPRIMENTO DE ONDA REFLETIDO. SOMENTE AS AMOSTRAS DE CNC, 10% E 20% SE ENCONTRAM NA REGIÃO DO VISÍVEL DO ESPETRO ELETROMAGNÉTICO (400-740NM).....	22
FIGURA 3.13 IMAGENS DA SECÇÃO RETA DAS MEMBRANAS DE CNC (A), E CNC COM 10% (B), 20% (C), 30% (D), 40% (E) E 50% (F) P/P DE HPC OBTIDAS POR SEM. AS IMAGENS (D) E (F) ENCONTRAM-SE A UMA ESCALA DE 1µM E AS RESTANTES A 200NM.	23
FIGURA 3.14 VARIAÇÃO DOS MÁXIMOS DOS COMPRIMENTOS DE ONDA REFLETIDOS EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE HPC PRESENTE NO SISTEMA COMPÓSITO, OBTIDOS POR ESPETROSCOPIA DE UV-VIS-NIR (QUADRADOS VERMELHOS) E ESTIMADOS COM A PARTIR DO VALOR DE MEIO PASSO RETIRADO DAS IMAGENS DE SEM (CÍRCULO AZUL).....	24
FIGURA 3.15 TERMOGRAVIMETRIA DAS MEMBRANAS PRODUZIDAS (A) COM APROXIMAÇÃO À REGIÃO DE DEGRADAÇÃO COMPREENDIDA ENTRE OS 140 E OS 220°C APROXIMADAMENTE (B).....	24
FIGURA 3.16 MEMBRANAS PREPARADOS EM CAIXAS DE PETRI COM 35MM, SEM POLARIZAÇÃO, SEM ADIÇÃO DE HPC (A) E ADIÇÃO DE HPC A DIFERENTES CONCENTRAÇÕES: 10% (B), 20% (C), 30% (D), 40% (E) E 50% (F). A ESCALA REPRESENTA 1 CM.	25
FIGURA 3.17 EXPOSIÇÃO DAS MEMBRANAS DE CNC (A) E COM CONCENTRAÇÕES DE HPC DE 10 (B), 20(C), 30 (D), 40 (E) E 50% (F) A POLARIZAÇÃO CIRCULAR À ESQUERDA (1) E À DIREITA (2). BARRRA DE ESCALA EQUIVALE A 1 CM.....	26
FIGURA 3.18 IMAGENS DE POM COM POLARIZAÇÃO CIRCULAR CRUZADA (A), CIRCULAR À ESQUERDA (B) E À DIREITA (C) E TAMBÉM OS ESPETROS OBTIDOS EM RCP E LCP (D) PARA CADA FILME DE CONCENTRAÇÃO 10%, 20% E DE HPC A ESCALA APRESENTADA É DE 100µm.....	26
FIGURA 3.19 MONTAGEM DO ENSAIO MECÂNICO COM MOLDURA (A) E MONTAGEM APÓS A REALIZAÇÃO DO ENSAIO MECÂNICO PARA UMA AMOSTRA DE CONCENTRAÇÃO DE 40%HPC.....	28
FIGURA 3.20 CURVAS TÍPICAS DE TENSÃO EM FUNÇÃO DA EXTENSÃO OBTIDAS EM ENSAIOS DE TRAÇÃO PARA MEMBRANAS DE CNC/HPC PARA CONCENTRAÇÕES DE 20, 30 E 40% P/P DE HPC (A) E PARA MEMBRANAS DE HPC (B).....	28
FIGURA 3.21 FOTOGRAFIA DE UMA MEMBRANA DE CNC COM 20% DE HPC A), ENQUANTO DOBRADA B) E COM DOBRA MÁXIMA C). BARRA DE ESCALAS EQUIVALE A 1 CM.....	29

Lista de Tabelas

TABELA 3.1 PERCENTAGEM DOS COMPOSTOS C, H E S OBTIDOS POR ANÁLISE ELEMENTAR PARA AS AMOSTRAS DE CMC E DE CNC ASSIM COMO O RESULTADO DO CÁLCULO DA QUANTIFICAÇÃO DE GRUPOS SULFATO POR 100 UNIDADES GLICOSÍDICAS. A PERCENTAGEM DE OXIGÊNIO CALCULOU-SE PELA DIFERENÇA PARA OS OUTROS ELEMENTOS.	11
TABELA 3.2 COMPARAÇÃO ENTRE OS ÍNDICES DE CRISTALINIDADE DE CMC E DE CNC OBTIDOS POR DRX .	12
TABELA 3.3 QUADRO RESUMO DAS MEMBRANAS DE CNC E COMPÓSITAS COM OS COMPRIMENTOS DE PASSO E MEIO PASSO OBTIDOS NO ESPETROFOTÓMETRO E EM MEV, RESPETIVAMENTE	23
TABELA 3.4 MÉDIA DOS MÓDULOS DE YOUNG OBTIDOS DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO EFETUADOS ÀS MEMBRANAS COMPÓSITAS DE CNC COM HPC COM CONCENTRAÇÕES DE 20%,30% E 40% P/P DE HPC.	29
TABELA 6.1 MEDIÇÕES DOS COMPRIMENTOS E LARGURAS RETIRADOS DAS IMAGENS DE MFA.....	38
TABELA 6.2 TABELA COM OS RESULTADOS DA FRAÇÃO VOLÚMICA ANISOTRÓPICA CALCULADA PARA AS SUSPENSÕES AQUOSAS DE CNC DE 2,5 A 8,5% P/P	39

Elementos óticamente variáveis para sistemas de anti falsificação originários de celulose nanocristalina.

Simbologia e abreviaturas

EOV	Elementos óticamente variável
OVD	<i>Optical variable devices</i>
CNC	Celulose nanocristalina
CL	Cristais líquidos
n	Vetor Diretor
S	Grau de ordem
θ	Ângulo que o eixo maior de uma molécula genérica faz com o diretor
CMF	Celulose micro fibrilada
NCB	Nanocelulose bacteriana
HCl	Ácido clorídrico
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
HPC	Hidroxipropilcelulose
PEG	Polietilenoglicol
ϕ	Fração volumétrica
MAF	Microscopia de Força Atómica
MEV	Microscopia Eletrónica de Varrimento
IV-TF	Espetroscopia de Infravermelhos com transformada de Fourier
p	Passo do nemático quiral
UV-VIS-IVP	Espetroscopia de ultra-violeta-visível-infravermelho próximo
E	Módulo de Young
$\sigma_{\text{máx}}$	Tensão máxima de deformação

Elementos óticamente variáveis para sistemas de anti falsificação originários de celulose nanocristalina.

1 Introdução

Atualmente, a contrafação e falsificação de produtos representam um grande desafio para a economia global, tendo efeitos nocivos quer nos consumidores quer nos produtores. Em 2013, o mercado deste tipo de produtos representava 2,5% do comércio internacional. No mesmo ano, o valor aumentou para 5% na união europeia, correspondendo a 85 mil milhões de euros em perdas. Relógios, perfumes, produtos em pele, maquinaria, químicos, brinquedos, medicamentos, cosméticos e produtos alimentares são exemplos de produtos afetados por este problema. A contrafação de medicamentos, químicos, produtos alimentares e brinquedos pode mesmo originar graves problemas de saúde pública. [1]

Dispositivos constituídos por elementos óticamente variáveis (EOV) são definidos como dispositivos cuja aparência se altera na presença de estímulos externos, por exemplo, alterações no ângulo de visão, pressão ou na temperatura. Estes fatores ajudam à inibição de reproduções quer fotográficas quer de impressão. Por exemplo, a folha de ouro apresenta uma cor dourada quando visto na presença de luz refletida, mas verde quando exposta à luz transmitida. [2]

Atualmente existem técnicas de anti-contrafação com multicamadas que recorrem a elementos com propriedades óticas passivas, as quais são perceptíveis a olho nu, e elementos com propriedades óticas ativas (indetectáveis sem a presença de equipamento especial ou de químicos). Nas primeiras, tanto o vendedor como o consumidor são capazes de identificar se o produto é falsificado. Nos métodos mais comuns usa-se papel de segurança, marcas de água físicas ou digitais e laminados. Outra aplicação comum é a colocação de um holograma no qual se modifica a imagem ou as cores da imagem consoante o ângulo de incidência da luz no mesmo. Porém, com tempo e recursos, esta técnica pode ser facilmente reproduzida. [3] Pelo contrário, os elementos óticamente ativos têm um risco mais baixo de serem replicados e a maioria do público não se apercebe da sua presença nos produtos em causa. A título de exemplo, na Figura 1.1 mostram-se três fotografias de uma banda de holograma presente nas notas bancárias de 5€, observada a diferentes ângulos [4]. Pelas imagens apresentadas é possível notar que a coloração é alterada passando de tons avermelhados para azulados.

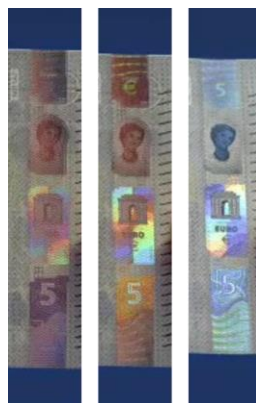


Figura 1.1 Imagens da banda, onde está contido um holograma, de uma nota de 5€ onde se observa a alteração da coloração de acordo com um ângulo de observação (esquerda para a direita) [4].

Materiais derivados de celulose nanocristalina (CNC) apresentam-se como possíveis EOVs, se derivados de uma suspensão com fase líquida cristalina nemática quiral dado que dão origem, após evaporação do solvente, a materiais com coloração estrutural forte. A utilização desse tipo de materiais pode ser aplicada como sistemas óticamente variáveis para produzir papéis de segurança que contêm vários marcadores óticos [5]–[7] dado que possuem propriedades óticas únicas tal como se descreve em 1.3.

1.1 Cristais Líquidos

A matéria é, habitualmente, classificada em três estados: sólido, líquido e gasoso. No entanto existe um estado líquido intermédio, num determinado intervalo de temperatura e pressão, no qual é possível conjugar simultaneamente as propriedades óticas dos cristais (anisotropia) e as propriedades mecânicas dos líquidos (fluidez) na mesma fase. Este estado intermédio é denominado por mesofase, ou fase líquida cristalina. [8] A formação desta fase implica anisotropia nas moléculas, ou seja, é necessário que uma das suas dimensões seja superior à outra. As diferentes fases nos cristais líquidos (CLs) caracterizam-se por diversas combinações entre ordem posicional e orientacional e podem apresentar diversas fases tais como nemática, esméctica e colunar. [8]

Nos CL nemáticos, o caso mais simples da mesofase, a ordem molecular é obtida a longa distância e é orientacional, quer isto dizer que as moléculas adquirem em média uma orientação preferencial, \mathbf{n} (designado diretor), contudo a sua posição no espaço é aleatória (Figura 1.2 (a)). [9] O grau de ordem, S , é quantificado pela expressão (1) onde θ representa o ângulo que o eixo maior de uma molécula genérica faz com o diretor e os parêntesis representam o valor médio estatístico de orientação.

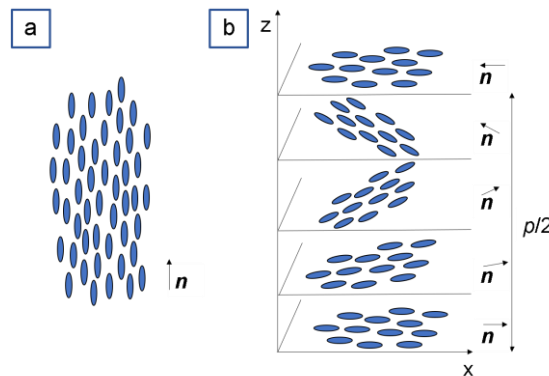


Figura 1.2 Representação esquemática da orientação molecular nas fases líquidas cristalinas nemática (a) e nemática quiral (b). Note que apesar da representação apresentar moléculas/unidades separadas, o meio em que estão inseridas é contínuo.

$$\langle S \rangle = \langle \frac{1}{2} ([3 \cos^2 \theta] - 1) \rangle \quad (1)$$

Decorrente do alinhamento preferencial molecular da fase nemática, surge a anisotropia ótica do mesmo. O índice de refração medido através da incidência de uma onda luminosa polarizada coincidente ao alinhamento molecular é superior ao índice medido perpendicularmente a esse alinhamento, o que se traduz num efeito de birrefringência [8].

Para além das fases mencionadas acima, pode também formar-se uma outra: a fase nemática quiral ou colestérica. Esta é constituída por moléculas quirais, e assemelha-se a uma fase nemática com uma distorção natural na orientação do vetor diretor (\mathbf{n}). Em cada pseudo-camada a orientação média das moléculas é a mesma e o vetor diretor roda ligeiramente de uma camada para a outra. À distância necessária para o vetor diretor percorrer uma volta completa (360°) denomina-se por passo, p , descrevendo uma hélice (Figura 1.2 (b)) [9].

O valor do passo pode variar entre os nanómetros e os micrómetros. Ao longo da hélice, a estrutura nemática quiral tem uma forte atividade ótica. Se uma luz branca incidir perpendicularmente ao plano do CL, a amostra irá refletir a luz num comprimento de onda semelhante ao valor de p . [10] Para materiais com aplicações em dispositivos com propriedades óticas passivas importa que esse valor se situe na ordem de comprimentos de onda da região visível do espectro eletromagnético.

1.2 Celulose e derivados

A celulose é o polímero natural mais abundante na Terra, é também o principal constituinte da parede celular das plantas e um dos principais recursos naturais. [11] Das suas propriedades mais notáveis fazem parte a biocompatibilidade, biodegradabilidade, o baixo custo e a não toxicidade. A poli(anidro- β -1,4-glucopirranose), ou celulose, é uma molécula polidispersa, linear, semi-cristalina e com um elevado grau de polimerização. [5]. A sua unidade repetitiva é a celobiose (Figura 1.3) e consiste em duas unidades glicopirranosas rodadas 180° entre si e unidas por ligações glicosídicas β -1,4. Possui 6 grupos hidroxilo, por unidade repetitiva, passíveis de serem substituídos, conferindo a este polímero uma grande versatilidade química, originando diversos derivados. [11]

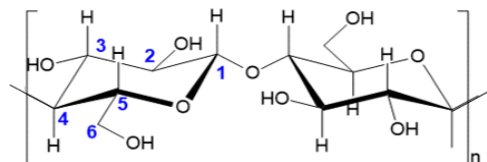


Figura 1.3 Representação da unidade repetitiva da celulose, a celobiose. [12]

Naturalmente, a celulose organiza-se em cadeias paralelas que são mantidas juntas devido às ligações por pontes de hidrogénio existentes entre estas (intermolecular) mas também devido a ligações por pontes de hidrogénio intramoleculares que lhe dão linearidade, conferindo um certo grau de cristalinidade ao polímero. Contudo, existem algumas regiões amorfas nas quais as cadeias não estão exatamente paralelas umas às outras. Segundo a sua organização supramolecular a celulose dá origem a vários alomorfismos, sendo a celulose de tipo I a mais comumente encontrada na natureza [13][14]. Estas estruturas organizam-se por sua vez em aglomerados designados de microfibrilas, e em posteriores agregados, os quais designamos por fibras de celulose.

É possível processar a celulose de forma a obter fibras que possuem uma dimensão à escala nanométrica, designadas genericamente por nanoceluloses. Estas podem ser classificadas de acordo com o processo de produção em: celulose microfibrilada (CMF- obtidas por processamento mecânico), com um comprimento de alguns micrómetros; celulose nanocristalina (CNC, derivadas de hidrólise

ácida), com comprimento de 100 nanómetros até alguns micrómetros; e, por fim, a nanocelulose bacteriana (NCB, originária de bactérias aeróbicas). As nanopartículas obtidas são mais negativamente carregadas [5]. Contudo, as propriedades das nanocelulose estão dependentes do tipo e dimensões da fonte que lhe dá origem além do método de preparação.

A produção de CNC, a partir de hidrólise ácida, é originada por remoção das regiões amorfas da fonte celulósica precedente gerando partículas com dimensões mais reduzidas. Quando é utilizado ácido sulfúrico (H_2SO_4), cerca de um décimo das unidades glicosídicas são funcionalizadas com grupos éster-sulfato, comparativamente às produzidas por ácido clorídrico (HCl). Devido ao elevado carácter repulsivo das CNC obtidas com ácido sulfúrico, as CNCs suspensas em água apresentam melhor estabilidade coloidal e formam, acima de uma determinada concentração, uma fase líquida cristalina nemática quiral. Esta fase é preservada quando seca num campo magnético homogéneo ou quando sofre evaporação lenta de solvente. Membranas com estrutura nemática quiral possuem propriedades óticas únicas de reflexão da luz e também diferentes colorações dependendo do ângulo de incidência da radiação – iridescência. A resposta ótica é fortemente dependente de eixo, n , e do passo, p [5], [15].

Para além da iridescência (visível a olho nu), as membranas produzidas a partir de celulose nanocristalina respondem a efeitos óticos de polarização (somente perceptível através de lentes polarizadas). Membranas com esta estrutura apresentam cor estrutural. A cor nelas obtida responde a polarização circular, como se esquematizado na Figura 1.4. Mais concretamente, na presença de polarizadores circulares essas membranas refletem a luz polarizada circular à esquerda e transmitem a luz polarizada circular à direita. Isto é devido à orientação estrutural proveniente do arranjo nemático quiral. No caso da celulose nanocristalina essa orientação é à esquerda e, portanto, observa-se a reflexão da luz incidente quando observado pelo polarizador esquerdo [16].

Por estes motivos quando se observam membranas sob polarização circular à esquerda estas apresentam uma coloração mais intensa e em polarização circular à direita, a mesma membrana, apresenta-se escura, dado que a luz é transmitida.

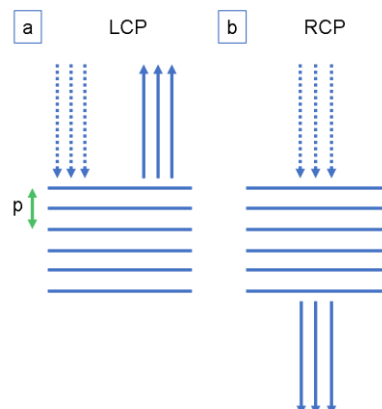


Figura 1.4 Representação esquemática da radiação refletida e transmitida sob polarização circular à esquerda (a) e à direita (b), respetivamente.

Devido às características óticas mencionadas selecionou-se a CNC como matriz para a produção das membranas idealizadas. No entanto, a reduzida flexibilidade das membranas constituídas somente por CNCs [5] leva à necessidade da adição do reforço polimérico, a hidroxipropilcelulose que lhe irá conferir maior elasticidade [17].

A hidroxipropilcelulose (HPC) é um éter derivado da celulose, solúvel em água, com inúmeras aplicações industriais tais como estabilizador coloidal, espessante, e polímero de superfície ativa. [14] Industrialmente conhecida como 'Klucel', a HPC combina a cadeia hidrofílica de celulose com cadeias laterais 2-hidroxipropil- mais hidrofóbicas originando um polímero solúvel na maior parte dos solventes orgânicos, inclusivamente a água. Todavia, neste último só é solúvel abaixo da sua temperatura crítica de solução que ocorre a aproximadamente aos 42°C.[14] Devido à sua facilidade de dissolução pode ser utilizado como reforço em outras matrizes poliméricas, nomeadamente com CNCs devido à compatibilidade dos dois derivados celulósicos [10] [11].

Além disso, a HPC em determinadas condições de pressão, temperatura e concentração pode, quando dissolvida em água, formar a fase líquida cristalina nemática quiral. E para concentrações compreendidas entre 60-66% p/p de soluto estas soluções podem apresentar coloração estrutural, refletindo no comprimento de onda da luz visível do vermelho ao azul, respetivamente. [14] Filmes derivados do cisalhamento destas soluções, seguida de evaporação do solvente, apresentam iridescência, originária de uma modulação induzida na estrutura dos filmes, resultante do processo de relaxação que segue o cisalhamento dos polímeros líquido cristalinos. [18]

1.3 Materiais compósitos de CNC e possíveis aplicações como EOVs

Tal como mencionado anteriormente, pretende-se obter membranas compósitas de CNCs. Até à data, as nanoceluloses têm sido objeto de um grande estudo[5], [19]. Não só isoladamente como também em conjunto com outros elementos a fim de obter um material compósito com as propriedades mecânicas e óticas desejadas. Contudo, tendo em conta o objetivo do projeto a desenvolver apenas se dá ênfase a materiais derivados de fase líquida cristalina das CNCs, com obtenção de membranas com coloração estrutural. Tal como referido anteriormente, os filmes de CNCs são muito quebradiços e têm sido realizados esforços no sentido de contrariar este fato. Kumacheva et al. produziram membranas de CNC iridescentes, seguido de pós-tratamento com soluções alcalinas resultando em membranas com propriedades mecânicas melhoradas em relação a outros sistemas compósitos de CNC como matriz.[20] [21] Gu et al. adicionaram diferentes quantidades de polietilenoglicol (PEG) em suspensões liotrópicas de CNCs. Variando a composição em PEG entre 2,5 a 50 % p/p no sistema compósito, os autores mostram a possibilidade de ajustar o comprimento de onda de luz refletido obtido. Verificaram também que a presença deste polímero melhorou a ductilidade ou flexibilidade dos revestimentos de CNC. [22] Um outro exemplo de membranas compósitas de CNC/PEG, de Yao et al., refere que para uma concentração de CNC/PEG (80/20) ocorre uma mudança suave e reversível da cor estrutural em resposta a um aumento e diminuição da humidade relativa entre 50% e 100%. [23] Contudo ambos os grupos de autores (Gu et al. e Yao et al.) referem um reforço máximo de 40% p/p acima do qual ocorre uma separação de fases.

Recentemente, os avanços científicos de CNCs com cores estruturais tem potencializado a sua aplicação em elementos de segurança. Zhang et al. apresentaram um filme iridescente de CNC fluorescente com três níveis de segurança: óticamente ativo (reflexão seletiva com polarização circular à esquerda), passivo (iridescente) e fluorescente; ainda assim o sistema é muito quebradiço. [24] Chindawong et al. usaram tinta anisotrópica, baseada numa mistura de CNC nemática quirál com latex para impressão de segurança [25]. Mais recentemente, é possível encontrar informação de pigmentos preparados a partir de moagem seca de filmes iridescentes [26] de CNC dopados com elementos com resposta ótica ativa [27] ou elementos passivos. [28] Contudo, todos estes sistemas são baseados em matrizes de provenientes de combustíveis fósseis.

Muito recentemente, Yao-Dong et al. conseguiram produzir membranas compósitas de CNC com adição de glicerol melhorando as propriedades mecânicas das mesmas, nomeadamente a flexibilidade. A coloração iridescente das membranas compósitas pode ser ajustada de acordo com a adição de glicerol e estas respondem a estímulos externos como pressão e humidade. Quando expostas a diferentes humidades relativas, as membranas alteram a sua coloração iridescente reversivelmente e esta também é modificada na presença de forças compressivas[29].

2 Materiais e métodos

2.1 Produção de celulose nanocristalina

Com base no método apresentado por Fernandes *et al.* celulose nanocristalina foi obtida por hidrólise ácida, com alteração do tempo reacional [18]. Tipicamente, celulose microcristalina (tipicamente 15g, Avicel PH-101, com tamanho de partícula $\approx 50 \mu\text{m}$, lote #BCBJ0229V) foi hidrolisada com ácido sulfúrico (Sigma-Aldrich, 95-97%), utilizando um rácio ácido/sólido de 8,5:1, durante 40 min e sob forte agitação magnética. A reação foi interrompida com a adição de 10 vezes o volume inicial de água ultrapura e o material resultante foi lavado durante 3 dias consecutivos com água. O produto foi seguidamente lavado por recurso a ciclos consecutivos de centrifugação. A libertação das CNC verificou-se a um pH compreendido entre 1,9-3,9 e o sobrenadante foi recolhido. Posteriormente esta suspensão foi dialisada (Spectra/Por 4, molecular cut off 12-14KDa) contra água ultrapura por um período mínimo de um mês, com trocas de água diárias até que o pH permanecesse constante (~ 6) para eliminação de ácido sulfúrico livre ainda presente. As concentrações das suspensões obtidas variaram entre $3,0 \pm 0,1$ e $3,32 \pm 0,05$ %p/p e foram obtidas por determinações gravimétricas, para tal procedeu-se à evaporação do solvente (a 50°C) até estabilização dos pesos das amostras (normalmente 3 dias). Para cada amostra foram efetuadas 5 réplicas.

Uma suspensão de CNC com uma concentração de 11 ± 1 %p/p de CNC foi obtida por banho osmótico com polietilenoglicol (PEG) baseado no método descrito por Frka *et al.* [30]. Para tal uma suspensão de 3,0 % p/p foi transferida para uma membrana de diálise e dialisada numa solução aquosa de PEG a 10% p/p. Após 12h retirou-se a mesma do banho osmótico e mediu-se gravimetricamente a concentração da suspensão obtida. Toda a água ultrapura utilizada no procedimento proveio do aparelho Millipore Elix Advantage 3 system.

2.2 Produção das suspensões de CL CNC, CL CNC/HPC e das respetivas membranas

A desagregação das nanopartículas de forma a ser possível obter suspensões de CNC em fase líquida cristalina (CNC) foi efetuada por sonicação (processador ultrassónico de 460W, 24 kHz, -UP400S, Hielscher Ultrasonics GmbH) durante 10 min, com 85% de frequência e ciclo de 0,6. O processo foi repetido 3 vezes.

As suspensões, utilizadas para obtenção da fração anisotrópica, ou seja, utilizada para a preparação do diagrama de fases, foram produzidas a partir da diluição da suspensão de 11 %p/p de CNC. As concentrações resultantes foram: 2,5; 3,0; 4,5; 5,5; 6,5; 8,5; 11% p/p de CNC. Após homogeneização por agitação magnética, estas foram colocadas em tubos de vidro descartáveis de 5 mm de diâmetro, deixadas a relaxar durante cerca de 3 semanas e até não se verificar variação na percentagem de fração anisotrópica em cada uma delas. A observação por microscopia ótica polarizada em modo transmissão destas suspensões com diferentes %CNC foi adquirida pela colocação das mesmas em capilares individuais (VitroTubTM, 50X4mm com um percurso ótico de 0,4mm) selados com cola epóxida e colocadas na horizontal até observação.

À suspensão aquosa de CNC (~3,0% p/p de CNC) foi adicionada HPC (Sigma-aldrich, Mw=80000) em diferentes massas, e as suspensões homogeneizadas por agitação magnética de um dia para o outro ou até dissolução completa da HPC. A presença da fase líquida cristalina nestas suspensões foi verificada por observação das mesmas entre polarizadores cruzados.

As membranas de CNC e CNC/HPC foram obtidas pela técnica de evaporação de solvente. Neste processo as suspensões foram derramadas para caixas de Petri de poliestireno de 35 mm de diâmetro (volumes de suspensões variados entre 1,5 a 3ml) e a evaporação do solvente ocorreu a ~3°C durante aproximadamente duas a três semanas, permitindo assim, a formação de filmes iridescentes. As suas espessuras foram determinadas pela média de 10 medições com o micrómetro digital *Mitutoyo*.

2.3 Caracterização

As fotografias retiradas às suspensões e membranas compósitas foram capturadas com a máquina fotográfica Canon EOS 550D acoplada a uma lente macro EF-S60 mm sob radiação visível e utilizando polarizadores circulares de rotação da luz à esquerda e à direita ou polarizadores cruzados.

Imagens de CNCs foram obtidas por microscopia de força atômica – MFA – (através do equipamento Asylum research MFP-3D standalone system), em modo de contato intermitente e com ponta de silício (Olympus AC160TS, H=600 kHz, k= 26 Nm⁻¹). A janela utilizada foi de 2µmx2µm. O tamanho médio das nanopartículas de celulose medido destas imagens foi obtido recorrendo ao *freeware* Gwyddion (<http://gwyddion.net>). Foram realizadas 180 medições para cada uma das dimensões (Tabela 6.1 em anexo).

A organização estrutural das membranas de CNC e compósitas de CNC/HPC foram verificadas por microscopia eletrônica de varrimento (MEV). As imagens foram adquiridas pelo equipamento Carl Zeiss Auriga equipado com um espectrómetro dispersor de energia de raios-X da Oxford em modo *in-lens* com voltagem de aceleração de 2Kv e com um tamanho de abertura de 20 µm. As amostras, observadas em secção reta foram previamente revestidas por uma camada fina de carbono (aproximadamente 20nm) utilizando o *sputter coater* Q300T D e coladas no suporte com fita de carbono. O comprimento médio do passo foi determinado por esta técnica através de um total de 230 medições, pelo programa ImageJ e as escalas quantificadas de acordo com as fornecidas pelo equipamento.

A aquisição de imagens de suspensão de CNCs e membranas por microscopia ótica com luz polarizada foi realizada com a câmara fotográfica (Olympus DP 73) acoplada ao microscópio ótico (Olympus BX 51). As observações foram efetuadas em modo de transmissão e reflexão e com polarização cruzada e circular à direita e à esquerda. A gravação de imagens foi efetuada pelo software Olympus Stream Basic 1.9. Em conjunto, foram retirados os espectros de refletância na região do visível do espectro electromagnético (Sarspec utilizando o programa integrado Lightscan 1.1.17 em modo sense+) com circularização da luz à esquerda e à direita.

Todos os erros apresentados neste trabalho correspondem ao desvio padrão amostral determinados pela função *desvpad.s* do excel.

As técnicas *ATR-IV-TF*, DRX, análise elementar, termogravimetria, espectroscopia e ensaios de tração, assim como parâmetros e equipamento utilizados estão descritas no anexo 6.1.

3 Resultados e Discussão

O trabalho em questão foca-se na produção de membranas compósitas de CNC/HPC iridescentes, originárias de suspensão aquosa liotrópica de CNC, com diferentes rácios de HPC. O objetivo é alterar propriedades físicas e químicas dos materiais produzidos comparativamente aos que lhes dão origem. Pretende-se que as novas membranas compósitas apresentem propriedades mecânicas distintas das membranas de CNC pura de modo a aumentar a sua flexibilidade e resposta a estímulos externos.

As membranas compósitas surgem após um processo lento de evaporação do solvente onde a auto-organização da celulose nanocristalina em fase líquida cristalina se verifica. Nesta passamos de um sistema bifásico (isotrópico-anisotrópico) para um sistema totalmente anisotrópico até ocorrer o estado no qual a mobilidade das nanopartículas é suprimida levando à organização final da membrana. A influência da presença da hidroxipropilcelulose neste processo de formação das membranas iridescentes de celulose nanocristalina, assim como em algumas propriedades óticas e mecânicas das membranas, é pela primeira vez abordado nesta tese.

Inicialmente apresentam-se alguns resultados químicos e estruturais, comparativos entre as CMCs e as CNCs, onde se pretende aferir se a hidrólise ácida efetuada originou a produção de celulose nanocristalina. Alguns testes às membranas de CNC e a amostras de CMC tal como adquirida, incluem análises por IV-TF, difratogramas de DRX, análise elementar e termogravimetria. As dimensões das nanopartículas foram determinadas por MFA. De seguida as suspensões aquosas de CNC com diferentes conteúdos em sólido foram preparadas de forma a verificar a ocorrência da organização das CNCs numa fase líquida cristalina, visto esta ser fundamental para a obtenção de membranas iridescentes. Por observação macroscópica destas suspensões foi possível obter o diagrama de fase líquida cristalina em função da concentração de CNC e observar o arranjo das CNC nestas suspensões liotrópicas à microescala.

A partir de uma suspensão de CNC com evidência de arranjo em fase líquida cristalina, mais propriamente na região bifásica do diagrama de fases, isto é, na região onde coexiste suspensão liotrópica e isotrópica, adicionaram-se diferentes massas de hidroxipropilcelulose. Membranas iridescentes destas misturas foram preparadas por evaporação lenta do solvente. Primeiro foram obtidas fotografias às membranas (sem polarização e com polarização circular à esquerda e à direita). Depois efetuou-se uma análise microscópica, com as mesmas características de polarização, e simultaneamente retiram-se os espectros de reflexão com polarização circular à esquerda e à direita. Os espectros de UV-VIS-NIR, efetuados às membranas compósitas, revelaram quais os máximos dos comprimentos de onda de reflexão para cada uma delas. E através do comprimento de onda máximo de reflexão foi possível estimar o comprimento do valor do passo. Paralelamente, as imagens obtidas por MEV permitiram confirmar esse comprimento, e também observar a estrutura e arranjo das CNC no sistema compósito à nanoescala. As diferenças de degradação das membranas compósitas foram analisadas através de termogravimetria. Mecanicamente, as membranas produzidas foram preliminarmente estudadas por ensaios de tração.

3.1 Celulose nanocristalina

Adaptado do método de Fernandes *et al.*[18], para um tempo reacional inferior, as nanopartículas de CNC foram obtidas por hidrólise ácida, com ácido sulfúrico, tal como descrito no capítulo anterior.

Inicialmente efetuou-se uma análise química por IV-TF absorvância (Figura 3.1) às amostras sólidas de celulose nanocristalina (espectro vermelho) e celulose microcristalina (espectro azul). Nesta figura é possível verificar a existência de bandas características da celulose em ambas as amostras de celulose estudada a aproximadamente 3400, 2900 e 1060 cm^{-1} correspondendo, às vibrações de estiramento das ligações O-H, C-H e C-O, respetivamente. A banda de 1640 cm^{-1} é associada à vibração de flexão da ligação O-H da água absorvida na celulose [31], [32].

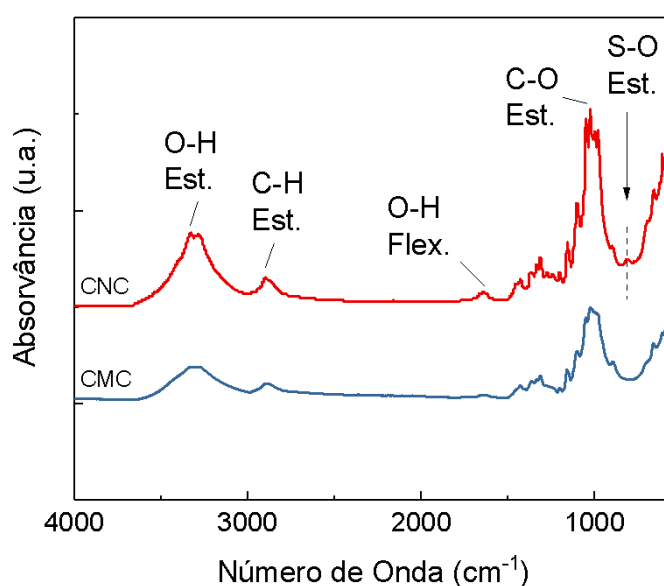


Figura 3.1 Espectros de IV-TF das membranas de CMC (traço azul) e CNC (traço vermelho) onde se distinguem as bandas de vibração das ligações químicas de C-O, C-H, O-H e S-O.

A diferença entre os dois espectros (CNC e CMC) apresentados na figura anterior reside na presença de bandas de vibração no intervalo de números de onda entre 1000 e 750 cm^{-1} , atribuídas à presença de grupos éster-sulfato na superfície das CNC resultante da hidrólise ácida. Mais concretamente a banda a 817 cm^{-1} no espectro de CNC, corresponde à vibração de estiramento da ligação S-O [31]. Contudo, não é possível distinguir as vibrações de estiramento simétrica e assimétrica da ligação S=O normalmente compreendida entre os números de onda 1350 e 1175 cm^{-1} , dado que a celulose microcristalina já apresenta bandas nesta região. Esta análise permite verificar que a estrutura química não foi alterada após o processo de hidrólise ácida.

A presença de grupos sulfatos e, portanto, do elemento enxofre, na celulose nanocristalina pode ser quantificada por recurso à análise elementar. Desta forma é possível estimar a quantidade de grupos éster-sulfato, introduzidos pela hidrólise ácida, nas unidades anidroglicopiranosas presentes nas CNCs. Os valores obtidos da análise elementar encontram-se apresentados na Tabela 3.1.

Constata-se que a celulose microcristalina não tem presente o elemento enxofre uma vez que não sofreu hidrólise ácida.

Tabela 3.1 Percentagem dos compostos C, H e S obtidos por análise elementar para as amostras de CMC e de CNC assim como o resultado do cálculo da quantificação de grupos sulfato por 100 unidades glicosídicas. A percentagem de oxigénio calculou-se pela diferença para os outros elementos.

Amostra	C (%)	H (%)	S(%)	O(%)	-OSO ₃ H/100
Avicel (CMC)	42,85	6,30	0,00	50,85	-
CNC	38,93	0,06	0,76	60,25	3,92

Considerando a formula química da celulose nanocristalina tal que $(C_6H_{10}O_5-(SO_3))_n$, e a equação empírica (2) foi possível determinar o grau de substituição médio de grupos éster-sulfato (\overline{DS}_{-OSO_3H}) presentes nas CNCs [33]. Onde S (%), S, C, H, O e n representam o conteúdo total de enxofre, o teor dos compostos de enxofre, carbono, hidrogénio e oxigénio na amostra e o número de unidades anidroglicosídicas (-OSO₃H/100).

$$S (\%) = \frac{100n \times S}{6C + 10H + (5 + 3n)O + nS} \quad (2)$$

Para a amostra de CNC produzida conclui-se que por cada 100 unidades glicosídicas existem 3,92 de grupos éster-sulfato (-OSO₃H). O resultado obtido é ligeiramente inferior ao descrito por Fernandes *et al.* (4,39 -OSO₃H/100) contudo esperado, uma vez que o tempo reacional de síntese é, também este, inferior (40 minutos neste trabalho e 130 minutos no trabalho apresentado por Fernandes *et al.*) [34].

Uma análise estrutural de difração de raios-X (DRX) às membranas de CNC e CMC permitiu verificar qual o tipo de alomorfismo da celulose presente nas nossas amostras e entender se o método de hidrólise ácida afeta este arranjo estrutural. Além disto, os difratogramas permitiram estimar o índice de cristalinidade relativo de cada uma das amostras.

Na Figura 3.2 é possível observar os difratogramas de DRX obtidos para a amostra de celulose nanocristalina (linha preto) produzida no decurso deste estudo e a matéria-prima que lhe deu origem a celulose microcristalina (linha verde). Das duas amostras analisadas é possível observar que ambas apresentam picos característicos de $2\theta=14,7^\circ$, $16,8^\circ$ e $22,7^\circ$ correspondendo aos planos cristalográficos 110, 110 e 200. Estas características de difração semelhantes às da celulose do tipo I [31]. Estes resultados mostram que o processo de hidrólise ácida não afetou o arranjo estrutural da fibrila de celulose verificado no material de partida.

Para cada um dos difratogramas, analisados estimou-se uma linha de base (modo *asymetric* e com os parâmetros: *settings*, 0,0005; *threshold*, 0,005; *smoothing factor*, 5,5) utilizando o software OriginPro 9.1. O índice de cristalinidade (IC) foi obtido através do método empírico proposto por Segal *et al.*[35], como indicado na equação (3).

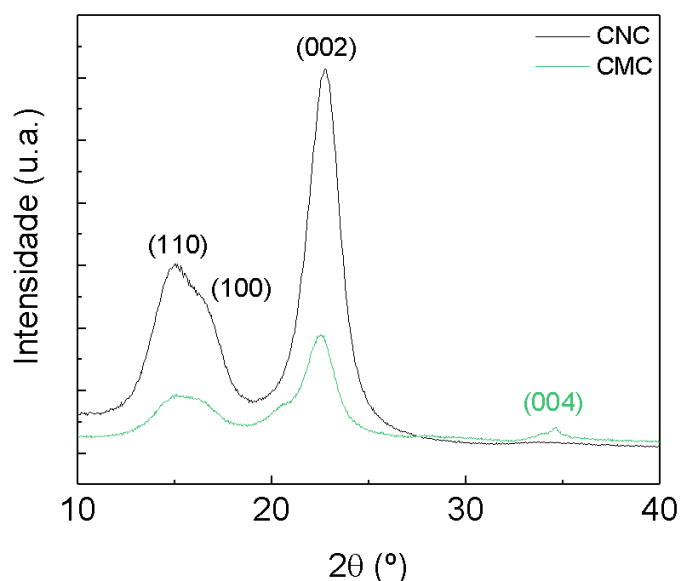


Figura 3.2 Difratogramas de DRX de celulose microcristalina (Avicel ® pH-101) e de uma membrana de celulose nanocristalina obtida.

$$IC = \frac{I_{002} - I_{min}}{I_{002}} \times 100 \quad (3)$$

Na equação (3) I_{002} corresponde graficamente ao máximo de intensidade das regiões cristalinhas para um ângulo 2θ compreendido entre 21° e 23° e I_{min} corresponde à intensidade mínima das regiões amorfas para um ângulo 2θ compreendido entre 18° e 20° . Os resultados obtidos encontram-se na

Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Comparação entre os índices de cristalinidade de CMC e de CNC obtidos por DRX

	2θ (°)	IC (%)
Avicel (CMC)	21,23	76
NCC	22,53	86

A remoção das regiões amorfas por hidrólise ácida levou a um aumento da cristalinidade, na ordem dos 10%, das CNC, quando comparada com a fonte, as CMC. Note-se que este método de cálculo apenas permite realizar uma análise relativa entre amostras, não devendo os mesmos serem tomados como valores definitivos. No entanto, este é o método de cálculo de índice de cristalinidade mais utilizado pela comunidade científica [36]. Deste modo, utilizando as mesmas características de linha de base, é possível comparar o valor de IC entre duas amostras obtidas e salientar que apesar da remoção da maioria das regiões amorfas (através de hidrólise ácida), ainda existem algumas regiões não cristalinas presentes na celulose nanocristalina. Estes valores estão em boa concordância com outros encontrados na literatura para celulose nanocristalina obtida por hidrólise ácida da MCC Avicel Ph101[32], [36].

Na Figura 3.3 apresenta-se uma das imagens de CNCs obtida por MFA, da deposição de uma gota de suspensão de CNC (0.01% p/p) em mica Muskuvite. Nesta é possível observar partículas com ambas as dimensões na escala manométrica, características deste tipo de nanocelulose – a celulose nanocristalina [5]

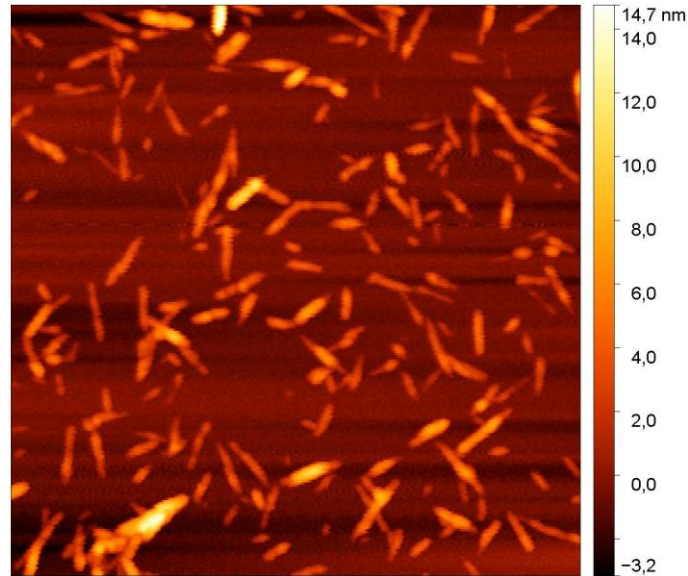


Figura 3.3 Imagem de MFA das CNC dispersas em mica Muskuvite (deposição de uma gota de suspensão aquosa de CNC (0,01%p/p)) em modo *amplitude retracing*. Considerou-se uma janela de $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$. retirada com o *freeware* Gwyddion.

A partir destas imagens determinou-se o comprimento (C) e largura (L) médios das nanopartículas por recurso ao software ImageJ. Das medições efetuadas (anexo 6.2) pode concluir-se que as dimensões das nanoceluloses obtidas neste estudo são de 164 ± 54 nm e 42 ± 10 nm para o comprimento e largura, respetivamente, correspondendo a um rácio de forma (C/L) de 4.

As medições das dimensões das nanopartículas através das imagens de MFA obtidas foram bastante complicadas já que por vezes é difícil entender se realmente se está a medir somente uma nanopartícula ou um agregado. Por exemplo na Figura 3.3, no canto inferior esquerdo, parece um aglomerado de partículas no qual é indistinguível o número de nanopartículas presentes e as suas respetivas dimensões.

Como referido anteriormente, o processo de hidrólise ácida deste trabalho foi baseado no processo realizado por Fernandes *et al.*, com tempo reacional superior ao utilizado neste estudo. Nesta dissertação, pode-se notar que em média as nanopartículas são mais compridas do que as referidas na literatura (comprimento de 152 ± 65 nm e largura de 17 ± 7 nm) [34]. Contudo, estes valores apresentam-se dentro do erro calculado não sendo esta uma diferença significativa. A largura média determinada neste estudo é muito superior ao referido por Fernandes *et al.* [34], no entanto, salienta-se que o método utilizado por estes autores é diferente (imagens obtidas por MEV em vez de MFA).

Da análise termogravimétrica e da análise térmica é possível verificar a estabilidade térmica da celulose nanocristalina obtida e entender o efeito que o processo de hidrólise utilizado na sua obtenção

tem quando comparada com o material de partida. As curvas termogravimétricas e de análise térmica, em função da temperatura, encontram-se representadas na Figura 3.4. as linhas vermelhas e a azuis, respetivamente. As curvas respeitantes a membranas de CNC representam-se nesta figura por linha cheia e as de CMC por linha tracejada.

As CMCs sofrem uma degradação de primeira ordem verificada por uma perda mássica abrupta (linha tracejada vermelha), no intervalo de temperaturas entre 300-370°C aproximadamente, corroborada pela derivada da massa (linha tracejada azul) onde se dá conta de um máximo neste mesmo intervalo de temperaturas. Este resultado coincide com o esperado para a pirólise da celulose, tal como apresentado por Fittipaldi *et al.* [37].

A degradação das CNC (linha cheia vermelha) inicia-se a mais baixas temperaturas do que o material de partida e nesta podemos identificar diversas zonas. A primeira, num intervalo de temperaturas entre os 50°C e os 150°C é devida à perda de massa de água residual presente na amostra. No intervalo de temperaturas entre os 250°C e os 400°C, inicia-se o processo de degradação da celulose, no qual ocorrem os processos de despolimerização, desidratação seguido de decomposição das unidades glicosídicas. Após os 400°C dá-se a oxidação e quebras dos resíduos carbonáceos [37]. Estas observações demonstram-se consistentes com a degradação térmica máxima das CNCs obtida (linha azul cheia), onde estão contidos três picos, cada um deles dentro dos intervalos de degradação mencionados.

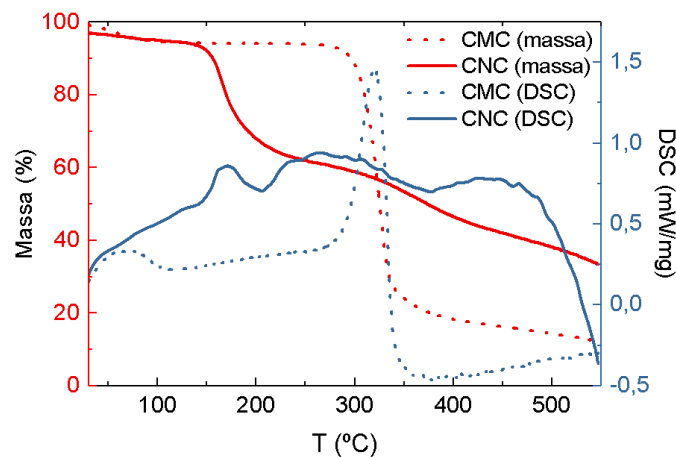


Figura 3.4 Análise termogravimétrica (vermelho) e térmica (DSC, azul) efetuada às amostras de celulose microcristalina (traço interrompido) e de celulose nanocristalina (traço cheio) obtida por hidrólise ácida das CMCs.

Devido às menores dimensões das CNCs, relativamente às suas antecessoras, estas contêm maior área superficial e, portanto, a sua degradação inicia-se a temperaturas mais baixas [31]. A degradação térmica da CNCs apresentadas neste trabalho apresenta a mesma tendência do que o observado para CNCs obtidas por processos de hidrólise semelhante tal como apresentados por Fittipaldi *et al.*[37]

3.2 Fase líquida cristalina

A fase líquida cristalina nemática quiral foi obtida por tratamento da suspensão de CNC em ciclos consecutivos de sonicação por forma a obter suspensões estáveis e sem aglomeração de nanopartículas, como efetuado por Fernandes *et al.* [34]. A partir deste procedimento as nanopartículas ficaram dispersas no meio aquoso sem se verificar qualquer formação de depósito. As suspensões foram deixadas a homogeneizar ao abrigo da luz e à temperatura de 4°C, para evitar os processos de desulfatação durante pelo menos 1 semana até surgimento de uma separação de fases. Estas foram depois transferidas para tubos de vidro onde relaxaram durante ~3 semanas. A fração volumétrica da fase anisotrópica, verificada macroscopicamente pela presença de birrefringência entre polarizadores cruzados, foi calculada em relação ao volume total, por medição de alturas (Figura 3.6).

As suspensões com diferentes concentrações de CNC foram observadas microscopicamente em transmissão sob polarização cruzada (Figura 3.5). Da esquerda para a direita encontram-se as imagens obtidas para concentrações de (a) 2,5; (b) 4,5% e (c) 8,5% p/p de CNC, observadas em transmissão. Na Figura 3.5 (a) podemos notar a presença de tactóides descritos como gotas anisotrópicas com bandas paralelas birrefringentes brancas, envoltos por suspensão isotrópica. A distância entre duas bandas consecutivas nos tactóides de cerca de ~8 μm corrobora a organização da estrutura quiral nemática já que esta é muito superior ao comprimento das celuloses nanocristalinas [38] [39]. À medida que a concentração de CNC na suspensão aumenta verifica-se um aumento das regiões mais claras por aumento da quantidade e tamanho dos tactóides que vão coalescendo uns nos outros até não se conseguir distingui-los, tal como observado na Figura 3.5 (c).

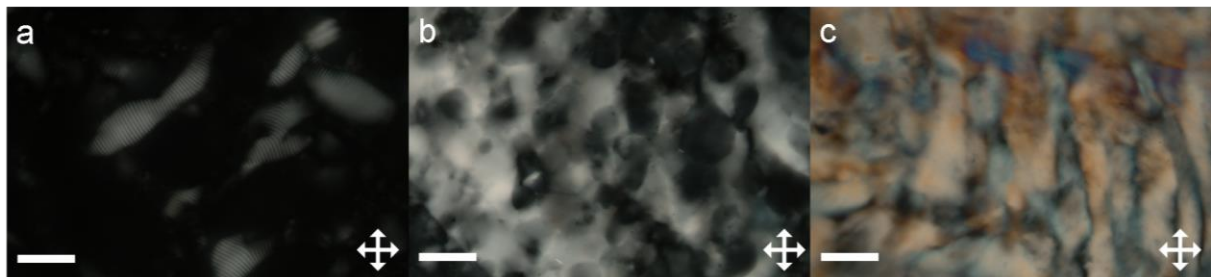


Figura 3.5 Imagens de POM em transmissão de suspensões de CNC com 2,5 (a); 4,5 (b) e 8,5 (c) %p/p. As barras de escala correspondem a 50 μm .

Os tactóides correspondem a gotas de cristal líquido nucleadas a partir das suspensões aquosas de CNC e formam-se a partir de uma concentração crítica na qual a suspensão de CNC de irá ter domínios ordenados. As partículas adquirem uma organização nemática quiral dando origem a estado intermédio que faz a ligação entre a fase isotrópica e a fase macroscópica líquida cristalina com anisotropia de longo alcance. [38]. O tamanho dos domínios e da separação entre as partículas irá depender da concentração mencionada sendo que maiores concentrações originam maiores domínios ordenados e menores distâncias de separação entre as partículas [13, p. 70]

Na Figura 3.6 apresenta-se uma fotografia das suspensões de CNC com diferentes concentrações de nanopartículas (2,5%, 3,03%, 4,5%, 6,5% e 8,5 %p/p), nas quais é possível observar duas

fases distintas. A fase de cima, isotrópica, onde as nanopartículas estão organizadas de forma aleatória, e a fase de baixo birrefringente correspondente à fase anisotrópica.

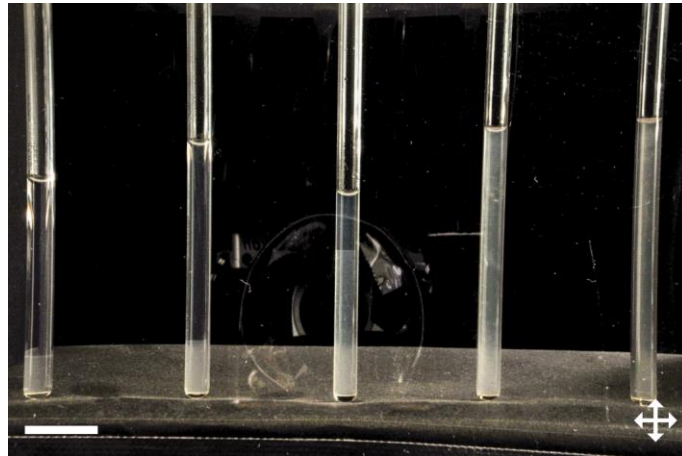


Figura 3.6. Separação de fases das suspensões de CNC com as concentrações de 2,5%, 3,03%, 4,5%, 6,5% e 8,5 %p/p partindo de uma suspensão de 11% p/p de CNC. Escala referente a 2 cm.

Honorato Rios *et al* mostraram para suspensões de CNC que acima de uma determinada concentração inicial de nanopartículas, é possível observar a presença da mesofase nemática quiral que aumenta com o aumento da concentração mássica de CNC. Este aumento é não linear uma vez que as nanopartículas são estabilizadas electrostaticamente [40]. Um outro fator que influencia a formação da fase líquida cristalina é a razão de forma. Osanger previu que a formação desta fase é inversamente proporcional à razão de forma das nanopartículas, sendo que se espera que a concentração mássica de CNC diminua com bastonetes mais alongados e finos [7] [41]. Os resultados de MFA demonstraram que as nanopartículas produzidas apresentam uma forma de tipo bastonete mas não muito alongada mais tipo grão de arroz.

A quantificação da fração de fase anisotrópica presente em cada suspensão encontra-se graficamente representada na Figura 3.7 e a tabela com a quantificação destes valores pode ser encontrada no anexo tabela 6.3. Verifica-se que ambas as concentrações de 6,5% e 8,5% p/p são totalmente anisotrópicas. Por sua vez, observa-se um aumento da fase anisotrópica com o aumento da concentração de CNC no sistema compósito, tal como esperado. Entre as concentrações de 3,03 e de 4.5% de CNC existe uma diferença volúmica de fase anisotrópica superior à observada entre as outras concentrações, evidenciando a dependência não linear da fração anisotrópica em relação à concentração de nanopartículas no sistema.

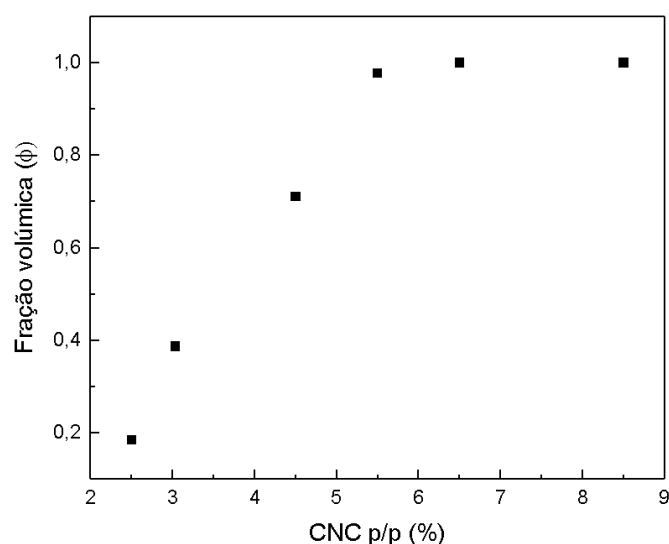


Figura 3.7 Frações volumica anisotrópica da suspensão de CNC em função das concentrações de nanopartículas.

3.3 Membranas compósitas

Para a produção das membranas compósitas de CNC/HPC adicionaram-se diferentes quantidades de HPC tal que o compósito final apresentasse 10, 20, 30, 40 e 50% p/p de HPC. As amostras foram mantidas a baixas temperaturas e fora do alcance da luz até se observar novamente a separação das fases isotrópica e anisotrópica, tal como se pode notar nos exemplos apresentados na Figura 3.8 de fotografias para as suspensões de CNC (a) e de CNC/HPC com concentração de 10%HPC (b), obtidas entre polarizadores cruzados.

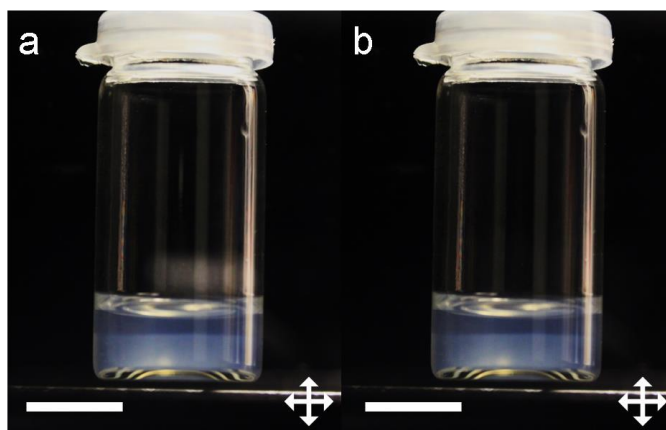


Figura 3.8 Fotografias das suspensões de CNC (a) e CNC com 10% de HPC (b) obtidas entre polarizadores cruzados. Nestas imagens já se observa a separação das duas fases: isotrópica (mais transparente e superior no líquido) e anisotrópica (fase com aspeto leitoso na parte inferior do frasco). As barras de escala representam 1 cm.

A partir das suspensões criadas com as diferentes concentrações de HPC, produziram-se as membranas que se apresentam na Figura 3.9. Nota-se que as fotografias foram obtidas com a câmara inclinada de um ângulo de 15° em relação à amostra, sem qualquer tipo de polarização e com polarização circular à direita e à esquerda sob luz natural. Além disso é de salientar que apenas se utilizou a menor quantidade de suspensão necessária para cobrir a caixa de Petri onde foram obtidas. Embora

se tenham obtido membranas livres que se poderiam manusear estas são finas 26-38 μm e quebram-se facilmente com o manuseamento.

Na Figura 3.9 (a-c) observam-se as membranas de CNC sem adição de HPC sem polarização (a), com polarização circular à esquerda (b) e com polarização circular à direita (c). Apesar de quebrada é possível verificar que a membrana apresenta uma coloração alaranjada com tons avermelhados.

As fotografias da Figura 3.9 (d-f) mostram a membrana compósita de CNC e 10% de HPC sem polarização (d), com polarização circular à esquerda (e) e com polarização circular à direita (f). É possível observar a diferença de coloração dos bordos para o centro. Na primeira zona, a cor central é mais avermelhada e nos bordos esta é mais esverdeada. As diferenças de coloração entre o centro e os bordos mantem-se em todas as membranas.

Com o aumento da concentração de HPC no sistema, verifica-se que a cor vai diminuindo. Para uma concentração de 20% p/p (Figura 3.9 (g), (h) e (i)), de 30% p/p (Figura 3.9 (j), (l), (m)) e de 40% p/p (Figura 3.9 (n), (o), (p)) denota-se que a região central sem cor vai aumentando com a concentração de HPC. Na última, apenas se observa um ténue anel colorido em tons avermelhados. Para a maior concentração de HPC (50%) que corresponde às Figura 3.9 (q), (r) e (s) somente uma das partes do anel mais exterior tem coloração sendo o resto da membrana transparente.

O efeito da observação das membranas com recurso a polarização cruzada circular é mais notória nas membranas com menor concentração de HPC, nomeadamente nas membranas de 10 e 20%. Verifica-se que com polarização circular à esquerda ((e) e (h)) as membranas adquirem uma cor mais viva quando comparada com a imagem correspondente sem polarização ((d) e (g)). Também é visível que sob polarização circular à direita, as membranas sofrem uma extinção da luz refletida.

Membranas obtidas a partir de estruturas nemáticas quirais de celulose nanocristalina possuem elevada atividade ótica com o sentido da hélice da fase líquida cristalina esquerda. Consequentemente, apenas a luz polarizada circularmente com a mesma rotação que a da hélice da estrutura é refletida e a coloração correspondente é dada relacionada com o comprimento do passo do colestérico [16]. Este fato é observado nas membranas produzidas neste trabalho e apresentadas na Figura 3.9 e principalmente para as membranas que apresentam coloração estrutural na região do visível do espectro eletromagnético. Contudo o mesmo não se verifica na zona periférica das membranas, já que a transmissão da luz quando observadas com o polarizador circular direito não é observada.

Sabe-se que existem diversos fatores que influenciam a auto-organização nemática quiral numa membrana de CNC obtida neste tipo de processo de evaporação de solvente. Esta organização é devida à evolução da bifase até uma fase totalmente anisotrópica, à medida que o solvente evapora, mas também à movimentação das nanopartículas induzida pela evaporação radial do solvente. Deste modo a região central destas membranas é mais organizada apresentando a reflexão seletiva da luz circularmente polarizada à esquerda e transmitindo a luz circularmente polarizada à direita. No entanto, isto já não se verifica para a região periférica onde a transmissão da luz circularmente polarizada à direita não se observa. Este fenómeno pode ser atribuído à constante movimentação de nanopartículas derivada da evaporação do solvente nesta região que levam a que a orientação dos domínios colestéricos não estejam todos alinhados horizontalmente. Neste processo as CNCs são também transporta-

das seletivamente, consoante as suas dimensões. Desta forma, a dispersão de comprimentos de partícula origina a formação de diferentes domínios com coloração diferente observado na periferia [16][42].

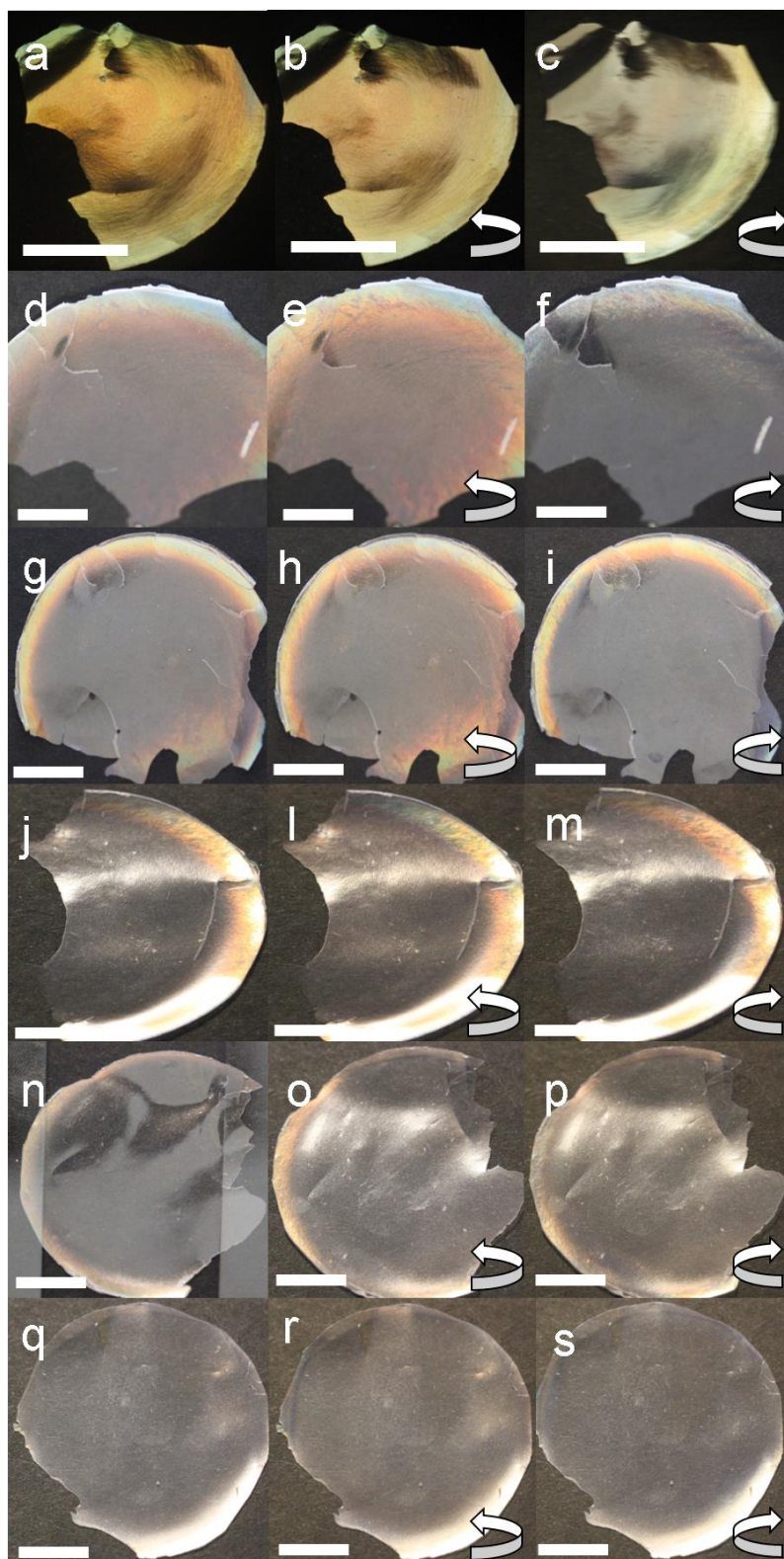


Figura 3.9 Fotografias das membranas compósitas de CNC e HPC tal que a-c) 0, d-f) 10, g-i) 20, j-m) 30, n-p) 40 e q-s) 50 % p/p de HPC, respetivamente, observadas sob luz visível e com recurso a polarizador circular esquerdo e direito (indicados pelo sentido das setas). A barra de escala corresponde 1cm

Da observação macroscópica das membranas compósitas produzidas podemos notar que não se verifica qualquer separação de fases.

Na Figura 3.10 apresentam-se os espectros de IV-TF das membranas de CNC com 10% de HPC e de HPC para comparação. Note-se que estes espectros são muito semelhantes aos apresentados na análise de IV-TF (Figura 3.1) relativa à comparação entre a celulose microcristalina e a celulose nanocristalina. As diferenças não são significativas uma vez que a hidroxipropilcelulose é derivada da celulose com adição de grupos 2-hidroxipropil, portanto, apresenta ligações químicas semelhantes à celulose nanocristalina. Deste modo, os dois espectros são bastante semelhantes e apresentam bandas comuns tais como bandas de estiramento de O-H, C-H e de a 3332, e 2900 cm^{-1} respectivamente. Também se observam bandas de flexão a 1315 e 1369 de O-H e C-H. A banda de vibração da ligação S-O que aparece a 813 cm^{-1} , origina do processo de hidrólise ácida efetuada da celulose nanocristalina, tal como anteriormente referido.

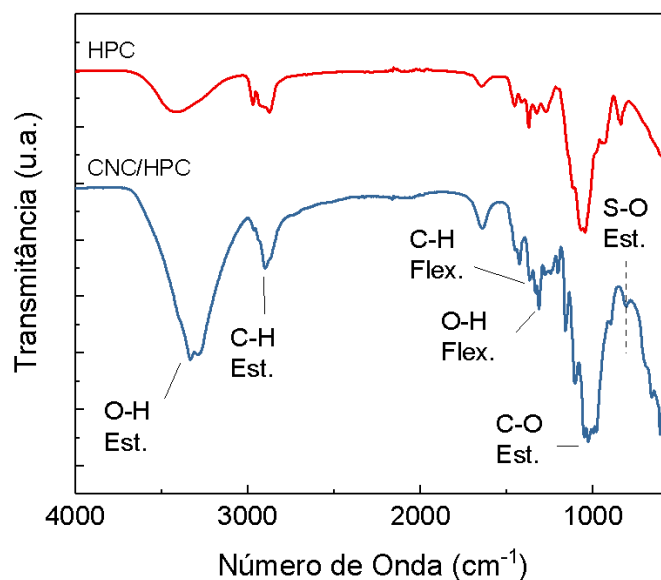


Figura 3.10 Espectro de IV-TF das membranas de CNC/HPC com 10% de HPC (traço vermelho) e de HPC (traço azul).

A difração de raios-X efetuada numa membrana compósita de CNC/HPC com 50% de HPC permitiu confirmar a presença deste reforço na membrana. Na Figura 3.11 é possível observar os difratogramas relativos às membranas de CNC com 50% de HPC (a), CNC (b) e à membrana de HPC (c), estes últimos aqui introduzidos para comparação. A membrana compósita apresenta todos os picos característicos da celulose nanocristalina, no entanto neste difratograma é possível observar um pico a $2\theta=8^\circ$ correspondente ao plano cristalográfico da HPC (100) [43].

Com o objetivo de confirmar que apesar da falta de coloração observada para as membranas compósitas com quantidade de HPC igual ou superior a 30% p/p, estas apresentavam organização estrutural proveniente de uma suspensão nemática quiral recorreu-se a outros dois métodos de análise:

a espectroscopia de UV-VIS-NIR e a microscopia eletrônica de varrimento (MEV), técnicas que possibilitaram também a obtenção dos valores dos comprimentos de onda máximo refletidos e os comprimentos de meio passo, respetivamente.

Na Figura 3.12 estão representados os espectros de reflexão obtidos para as membranas de CNC e de HPC este último presente em 10%, 20%, 30%, 40% e 50% p/p. Os comprimentos de onda máximos ($\lambda_{\text{máx}}$) daí retirados são sumariados na

Tabela 3.3. É importante salientar que o pico que aparece na zona dos comprimentos de onda de 870 nm se referem à mudança de lâmpada no aparelho.

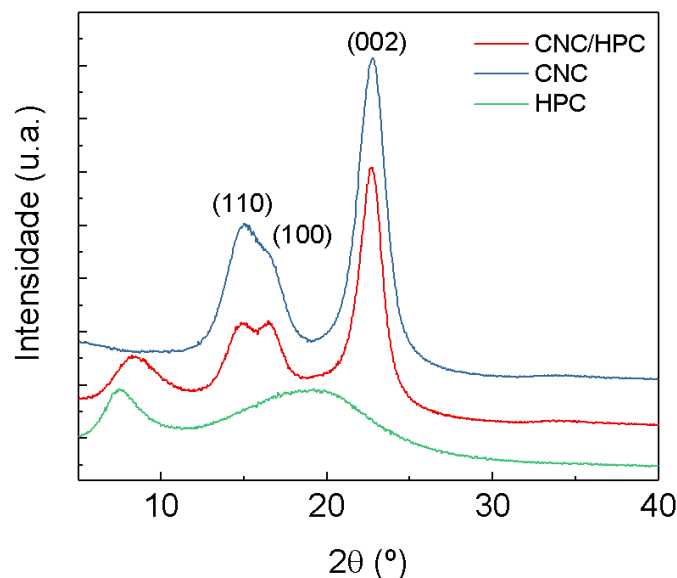


Figura 3.11 Difratogramas das membranas de CNC com 50% p/p de HPC (a), de CNC (b) e de HPC (c) .

Da observação da Figura 3.12 podemos notar que com o aumento de concentração de HPC no sistema compósito o comprimento de onda máximo refletido aumenta, e somente para as membranas de CNC e de CNC com 10% de HPC p/p (traços vermelho e azul respetivamente) este valor se encontra na região do visível do espectro eletromagnético (400-740 nm). A concentração da suspensão de CNC utilizada na produção destas membranas era de 3,32% p/p, o que originou membranas secas de comprimentos de onda máximo refletido de 670 nm (

Tabela 3.3) à medida que a quantidade de HPC aumenta este valor aumenta até 1235 nm, como pode ser observado na representação gráfica do comprimento de onda máximo refletido em função da concentração de HPC no compósito (quadrados vermelhos na Figura 3.14). As amostras com maiores concentrações de HPC apresentam reflexão na região do infravermelho próximo (NIR).

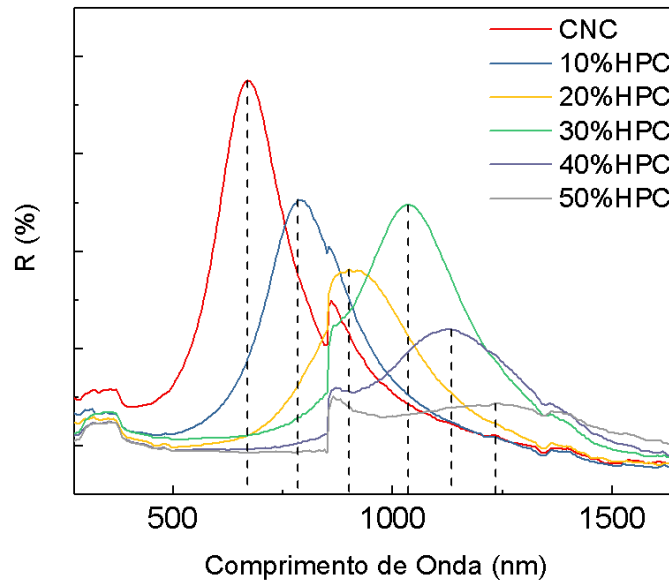


Figura 3.12 Espectro de UV-VIS-NIR das amostras de CNC, 10%, 20%, 30%, 40% e 50% de HPC. Consoante o aumento de HPC na membrana, maior o comprimento de onda refletido. Somente as amostras de CNC, 10% e 20% se encontram na região do visível do espectro eletromagnético (400-740nm).

Através da equação de de Vries (equação (4)), onde n se refere ao índice de refração do material compósito (tendo 1,56 para as CNC e 1,33 para a HPC) e θ corresponde ao ângulo de incidência entre a radiação incidente e a superfície do filme [34],[18] foram estimados os valores de p a partir dos valores de comprimento de onda máximo refletidos retirados do espectro de UV-VIS-NIR. Estes valores apresentam-se na

Tabela 3.3. O índice de refração apresentado na tabela é relativo a cada material compósito e inclui a proporção dos dois compostos.

$$\lambda_{m\acute{a}x} = np \sin \theta \quad (4)$$

De forma a confirmar que a reflexão observada em todas as amostras se deve à organização estrutural helicoidal derivada das suspensões anisotrópicas observaram-se secções retas das membranas por MEV (Figura 3.13). Em todas as membranas é possível verificar a organização típica das membranas de CNC, com arranjo helicoidal derivado da ordem líquida cristalina nemática quiral das suspensões precursoras, as quais são responsáveis pelas propriedades fotónicas. Salienta-se que mesma a uma concentração de HPC de 50% o arranjo se mantém.

Uma outra forma de obter o valor de p das membranas é por medição do arranjo nas imagens de secção reta obtidas por MEV. As imagens da Figura 3.13 são referentes às membranas com as concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50% de HPC. A distância entre duas camadas consecutivas define-se como $p/2$, ou seja, a meio passo e cujos valores foram obtidos por ImageJ. Estes encontram-se discriminados na

Tabela 3.3 assim como os valores estimados pela equação 4 para os comprimentos de onda máximos refletidos. Como se pode observar pelas camadas existentes nas imagens na Figura 3.13, o arranjo estrutural foi conservado e o valor de meio passo aumenta com o aumento de concentração de HPC, o qual origina um valor de comprimento de onda máximo refletido superior, tal como observado pelos espectros de reflexão Figura 3.12

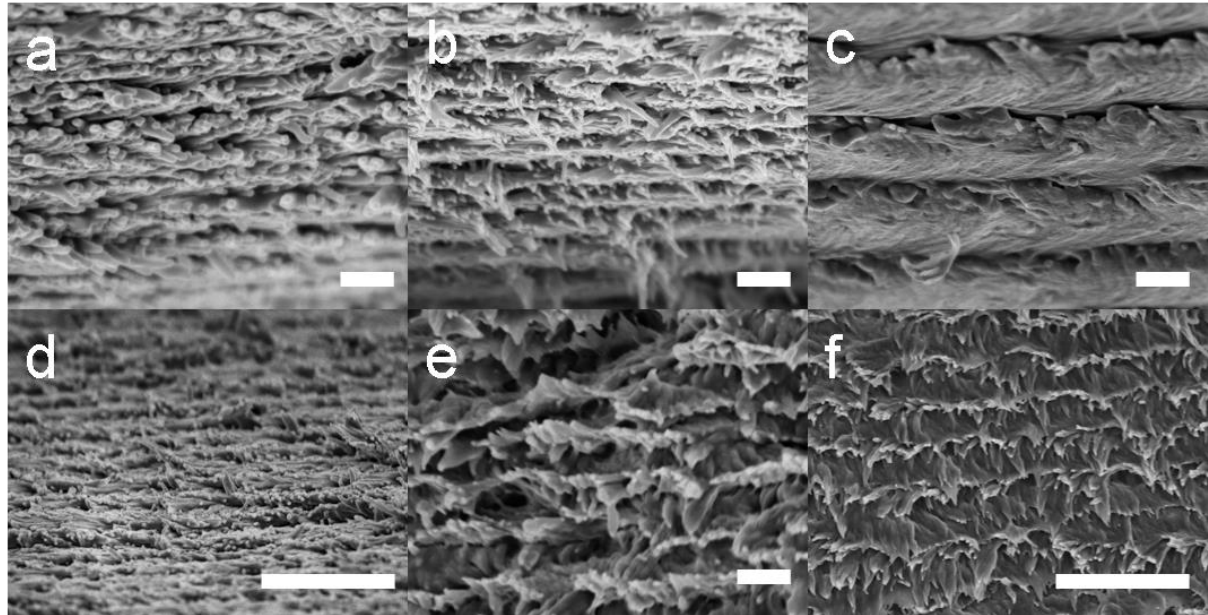


Figura 3.13 Imagens da secção reta das membranas de CNC (a), e CNC com 10% (b), 20% (c), 30% (d), 40% (e) e 50% (f) p/p de HPC obtidas por SEM. As imagens (d) e (f) encontram-se a uma escala de 1µm e as restantes a 200nm.

Tabela 3.3 Quadro resumo das membranas de CNC e compósitas com os comprimentos de passo e meio passo obtidos no espectrofotómetro e em MEV, respetivamente.

		CNC	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
n		1,56	1,54	1,51	1,49	1,47	1,45
UV-VIS-NIR	$\lambda_{\text{máx}}$ obtido (nm)	670	785	900	1035	1135	1235
	p estimado (nm)	429	510	596	695	772	852
	p/2 estimado nm	215	255	298	347	386	426
SEM	p/2 retirado das imagens (nm)	192 ± 27	235±33	294±24	340±34	368±42	419±94
	p estimado (nm)	384	470	588	680	736	838
	$\lambda_{\text{máx}}$ estimado (nm)	599	724	888	1013	1082	1215
Espessura (µm)		26	31	30	37	38	35

Na Figura 3.14 compara-se graficamente os resultados de comprimentos de onda máximos obtidos por espectroscopia de UV-VIS-NIR (traço vermelho) com os estimados através das medições retiradas das imagens de MEV (traço azul) tendo em conta as concentrações de HPC utilizadas. Apesar de pequenos desvios os valores estimados são bastante concordantes com obtidos. As diferenças maiores podem ser devidas à dificuldade de obtenção de imagens de secção reta sem qualquer inclinação, e assim obter valores de meio passo um pouco incorretos.

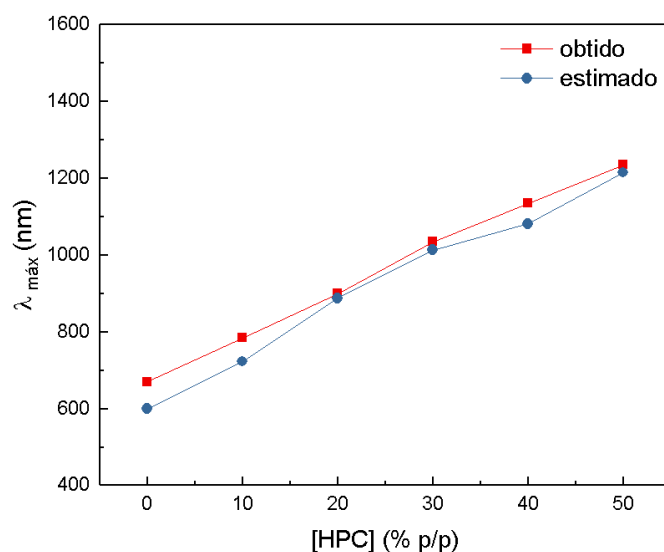


Figura 3.14 Variação dos máximos dos comprimentos de onda refletidos em função da quantidade de HPC presente no sistema compósito, obtidos por espectroscopia de UV-VIS-NIR (quadrados vermelhos) e estimados com a partir do valor de meio passo retirado das imagens de SEM (círculo azul).

Na Figura 3.15 expõem-se os resultados termogravimétricos das membranas obtidas, inclui-se também a membrana de CNC e a degradação térmica de uma membrana de HPC para comparação. A estabilidade térmica é relevante em materiais com aplicações óticas uma vez que a oxidação altera a coloração inerente assim como a absorção de água [23].

A introdução da HPC no sistema compósito provoca uma melhoria ligeira na degradação mássica. A degradação inicial das CNCs com e sem reforço ocorre entre os 150°C e os 250°C, aproximadamente. Na Figura 3.15 (b) deteta-se que a membrana de CNC (traço vermelho) sofre uma degradação a temperaturas mais baixas do que as restantes com reforço (T_{onset} 10 a 20 °C superiores quando comparados com a T_{onset} da CNC).

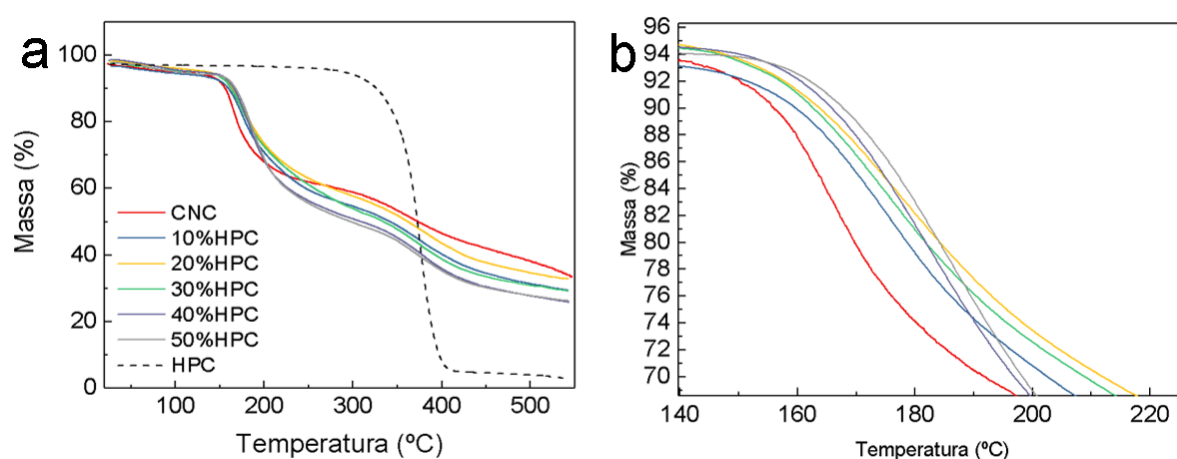


Figura 3.15 Termogravimetria das membranas produzidas (a) com aproximação à região de degradação compreendida entre os 140 e os 220°C aproximadamente (b).

Todos os resultados apresentados anteriormente foram obtidos com membranas obtidas por evaporação de 1,5 ml de suspensão de CNC e CNC/HPC em caixas de Petri de 35mm, como mencionado em 2.2. Contudo, devido à fragilidade destas membranas foi necessário preparar outras séries para poder realizar ensaios mecânicos. Deste modo membranas 5ml de suspensão foram preparadas. Na Figura 3.16 apresentam-se fotografias retiradas às mesmas sem polarização e na Figura 3.17 obtidas com polarização circular à esquerda e à direita.

A membrana de CNC (Figura 3.16 a) apresenta uma cor forte azulada no anel exterior largo e uma coloração mais esverdeada com mistura de amarelo e vermelho na zona mais central. A membrana com a concentração mais baixa de HPC (Figura 3.16 (b)) apresenta também coloração forte azulada no anel exterior, seguido de tons esverdeados no anel mais interior e alaranjada no centro, indicando um aumento de comprimento de onda do exterior para o interior. Na figura seguinte (Figura 3.16 (c)), verifica-se algo semelhante. Contudo no centro existe uma pequena região que não contém cor. Este fenómeno é observado nas Figura 3.16 (d), (e) e (f) onde se distingue um aumento de área sem coloração com o aumento de concentração de HPC no sistema, sendo a última somente colorida, em tons avermelhados, no anel exterior. Consta-se que com o aumento da concentração de HPC existe uma redução de área colorida na membrana, tal como observado para a série inferior Figura 3.9.

O gradiente de cores estruturais observadas nesta série aproxima-se do resultado apresentado Yao *et al.* no qual referem um aumento do comprimento de onda refletidos com a introdução do reforço PEG [23]. Todavia, nesta dissertação os filmes partem de uma coloração esverdeada com tons amarelados e, com apenas 20% de HPC, existem domínios com comprimentos de onda superiores aos da região visível do espectro eletromagnético.

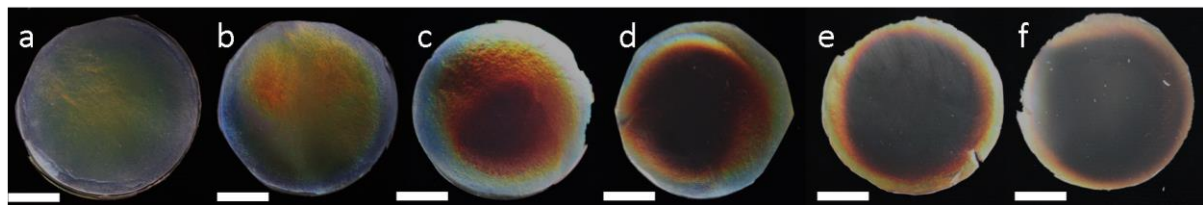


Figura 3.16 Membranas preparados em caixas de Petri com 35mm, sem polarização, sem adição de HPC (a) e adição de HPC a diferentes concentrações: 10% (b), 20% (c), 30% (d), 40% (e) e 50% (f). A escala representa 1 cm.

Na Figura 3.17 apresentam-se as membranas observadas sob polarização circular à esquerda (1) e à direita (2). As membranas sem reforço (Figura 3.17(a1)) ou com baixas concentrações de HPC ((b1) e (c1)), sob luz polarizada circularmente à esquerda, refletem cores mais intensas que as observadas sem polarização Figura 3.16 (a), (b) e (c), respetivamente). As fotografias nas Figura 3.17 (a2-f2), foram obtidas com auxílio de um polarizador circular direito. Nestas verifica-se a transmissão da luz na zona central das membranas, fenómeno que tem menor incidência num estreito anel exterior de cada membrana. A baixa transmissão de luz circularmente polarizada à direita observada para as amostras (b) e (c), podem estar relacionadas com alguma perturbação no sistema liotrópico aquando da evaporação do solvente. Esta observação vem confirmar uma vez mais que a organização helicoidal

derivada da suspensão líquida cristalina que lhes deram origem é mais ordenada na zona central das membranas.

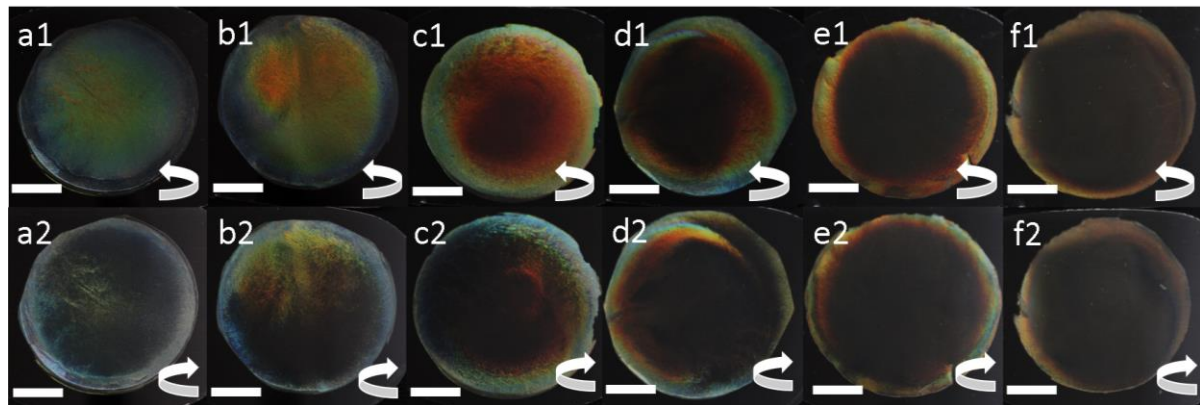


Figura 3.17 Exposição das membranas de CNC (a) e com concentrações de HPC de 10 (b), 20(c), 30 (d), 40 (e) e 50% (f) a polarização circular à esquerda (1) e à direita (2). Barra de escala equivale a 1 cm.

Após uma análise macroscópica efetuou-se uma análise microscópica apresentada na Figura 3.18.

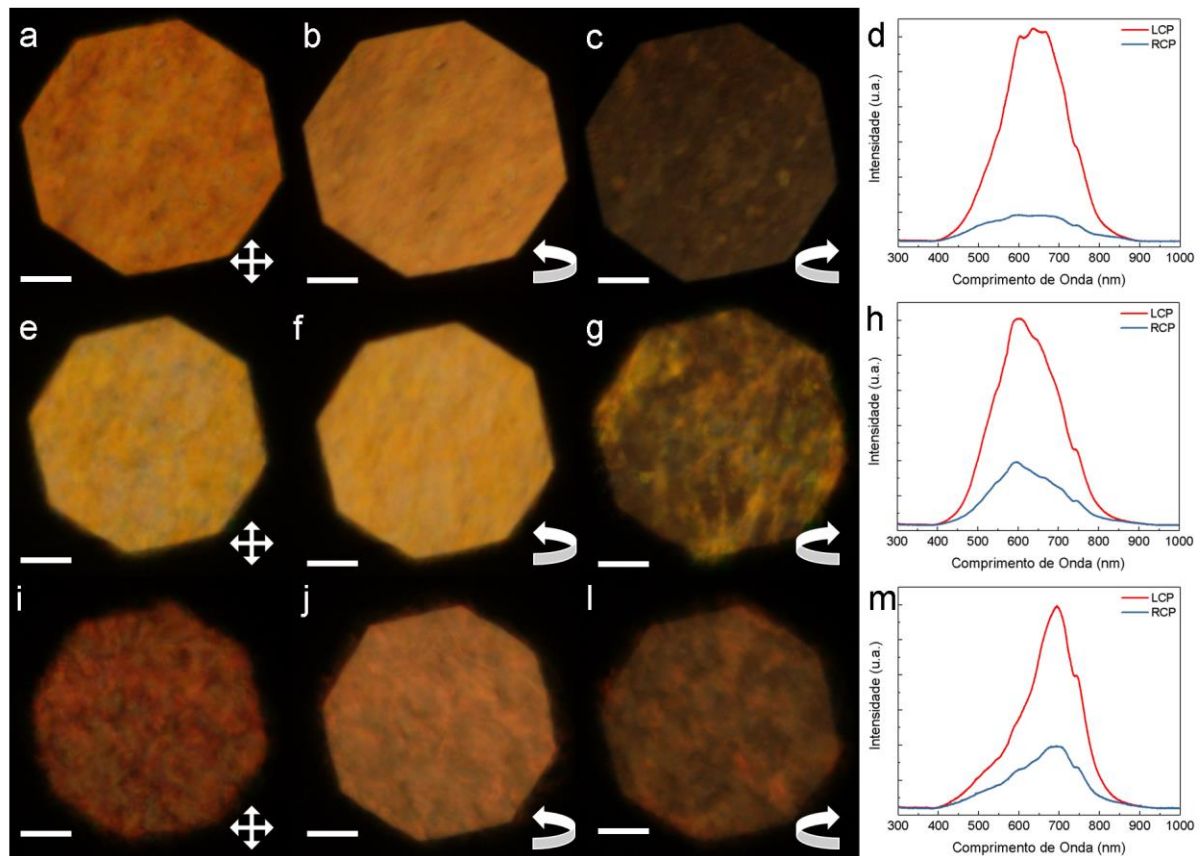


Figura 3.18 Imagens de POM com polarização circular cruzada (A), circular à esquerda (B) e à direita (C) e também os espectros obtidos em RCP e LCP (D) para cada filme de concentração 10%, 20% e de HPC A escala apresentada é de 100µm.

Na Figura 3.18 apresentam-se imagens de POM em reflexão obtidas das membranas de CNC e com 10% e 20% de HPC com polarização cruzada (a, e, i), circular à esquerda (b, f, j) e circular à direita

(c, g, l) assim como os espectros de reflexão (d, h, m) dessas mesmas membranas. As imagens de POM foram apenas obtidas na zona central das membranas. Tal como observado macroscopicamente, em microscopia confirma-se que em polarização circular à direita ocorre a transmissão da luz provocando um escurecimento da imagem. Pelo contrário em polarização circular à esquerda as imagens possuem uma coloração mais forte. Por sua vez, a imagem obtida nos polarizadores cruzados corresponde à sobreposição das cores refletidas por estes dois polarizadores circulares, parecendo que a imagem se apresenta com uma coloração intermédia entre as duas polarizações. Os espectros obtidos revelam que a intensidade refletiva em polarização circular à esquerda (traço azul) é mais intensa do que em polarização circular à direita (traço vermelho).

3.4 Ensaios mecânicos

As membranas compósitas com 10, 20, 30, 40 e 50% de HPC foram analisadas mecanicamente a fim de obter os seguintes parâmetros: módulo de Young (E), tensão máxima de deformação ($\sigma_{\text{máx}}$) e extensão(e) de cada membrana. Pretendia-se quantificar os valores destes parâmetros afim de averiguar as melhorias no comportamento mecânico comparativamente às membranas de CNC. Isto porque do manuseamento destas era possível entender que realmente as membranas com HPC são mais flexíveis. Apesar deste aumento de flexibilidade inúmeros problemas foram encontrados aquando da realização dos ensaios mecânicos. já que as membranas não aderiam às garras.

Numa primeira tentativa colocou-se uma amostra de membrana entre duas molduras de acetato. Cada moldura continha fita-cola de dupla face de forma a colar quer a membrana quer a moldura como ilustrado na Figura 3.19 (a). Para prender a moldura com a membrana à garra, utilizou-se fita-cola dupla face *Tesa® esta forte*. Este método não se mostrou eficaz uma vez que em todos os ensaios verificámos um escorregamento das molduras nas garras do equipamento ou alongamento da fita-cola.

No segundo método aplicado, as molduras foram eliminadas e a amostra foi aderida diretamente a um pedaço de fita-cola de dupla face *Tesa®* que por sua vez aderiu às garras do equipamento (Figura 3.19 (b)). Desta forma foi possível realizar alguns ensaios, porém as membranas quebraram, na sua maioria, junto a uma das garras, ou escorregaram na garra, ou verificou-se uma extensão da fita cola de dupla face forte.

Na Figura 3.20 (a) apresentam-se as curvas típicas dos ensaios de tração para amostras de membranas de CNC com concentrações de 20% p/p (pontos vermelhos), 30% p/p (pontos azuis) e 40% p/p (pontos amarelos) de HPC. Na Figura 3.20 (b) apresenta-se o mesmo tipo de ensaio, mas onde foi tracionado uma membrana de hidroxipropilcelulose. Comparativamente ao trabalho efetuado por Yao *et al.*, no qual produzem membranas de CNC com reforço de polietilenoglicol (PEG), as curvas de tensão-extensão não atingem tensões tão elevadas e a extensão máxima por eles obtida foi de 2,5%, aproximadamente [23].

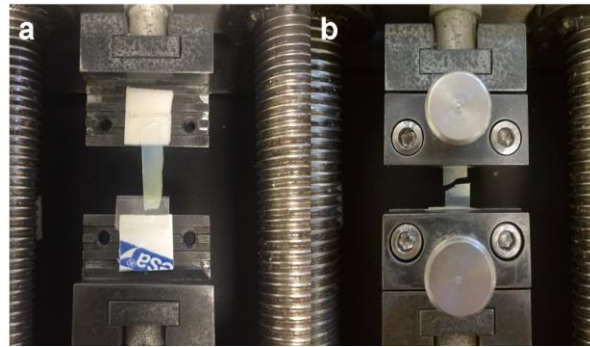


Figura 3.19 Montagem do ensaio mecânico com moldura (a) e montagem após a realização do ensaio mecânico para uma amostra de concentração de 40%HPC.

Os resultados obtidos na Tabela 3.4 referem-se à média de pelo menos 3 ensaios de tração bem-sucedidos e devido à pouca consistência de resultados de tensão máxima de deformação e extensão, só se apresenta o módulo de Young. Apenas foi possível obter alguns resultados para as membranas compósitas de CNC com 20, 30 e 40% p/p de HPC. Era expectável que a introdução de HPC originasse menores valores do módulo de Young do que os calculados teoricamente para uma nanofibra única de celulose (138 GPa) [44], o que se verificou. Era também esperado que o valor de E diminuísse com o aumento da concentração do polímero. É de salientar que estes valores não têm significado estatístico, contudo parece ocorrer uma diminuição em relação ao módulo de Young teórico apresentado para as CNCs de. O valor do módulo de Young determinado para membranas de HPC foi de cerca de 162 MPa, semelhante ao obtido por Borges *et al.* (aproximadamente de 125 MPa) [17].

Ainda que tenuemente, os resultados também estão de acordo com os obtidos pelo grupo de XXX, que estudaram membranas de CNC com adição de PEG nas mesmas proporções que as usadas nesta dissertação, verificando que a introdução de PEG no sistema originava membranas mais flexíveis. Para uma proporção de CNC/PEG40 a extensão em fratura era 6,1 vezes superior à de CNC/PEG10 [22].

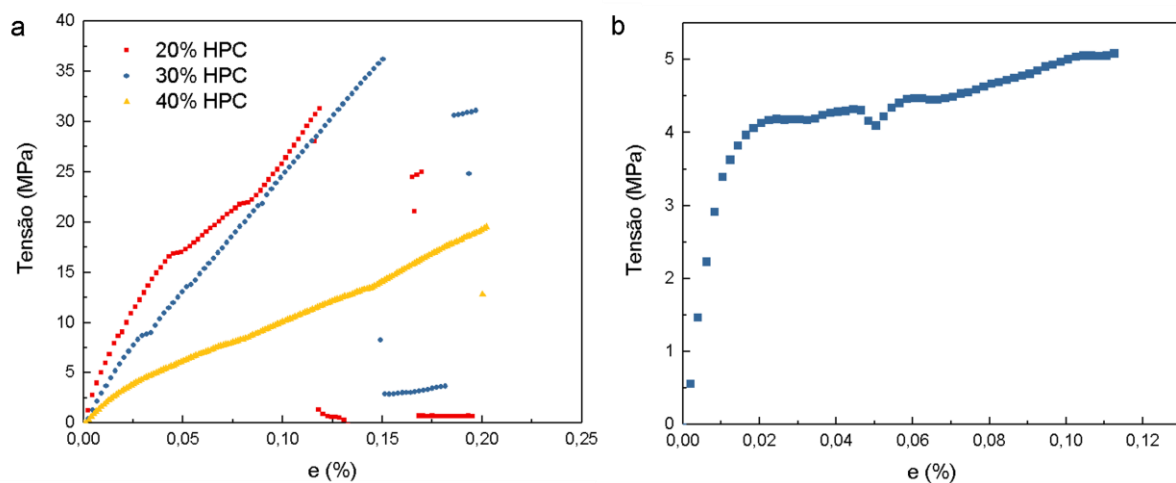


Figura 3.20 Curvas típicas de tensão em função da extensão obtidas em ensaios de tração para membranas de CNC/HPC para concentrações de 20, 30 e 40% p/p de HPC (a) e para membranas de HPC (b).

Tabela 3.4 Média dos módulos de Young obtidos dos ensaios de tração efetuados às membranas compósitas de CNC com HPC com concentrações de 20%,30% e 40% p/p de HPC.

% HPC	Média E (MPa)
30	332 ± 98
40	217 ± 32

Apesar de maior parte dos ensaios mecânicos não terem sido bem-sucedidos, quer devido à dificuldade de manuseamento das membranas quer devido à forma como os ensaios decorreram, estas tornaram-se mais flexíveis, tal como se mostra na Figura 3.21. Nesta podemos ver nas imagens de a-c que é possível dobrar uma membrana de CNC com 30% p/p de HPC, sem o quebrar, mostrando flexibilidade.

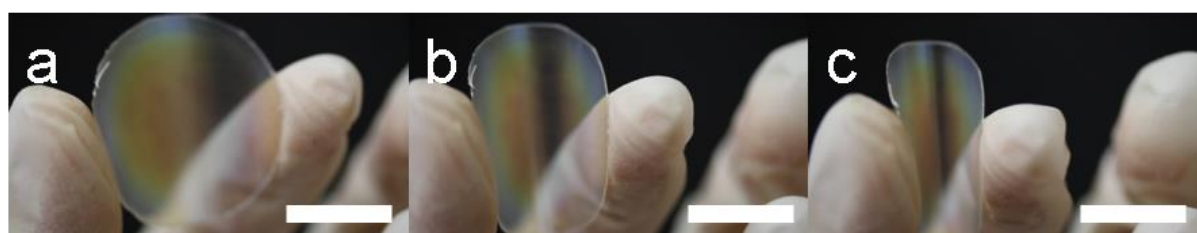


Figura 3.21 Fotografia de uma membrana de CNC com 20% de HPC a), enquanto dobrada b) e com dobra máxima c). Barra de escalas equivale a 1 cm.

Elementos óticamente variáveis para sistemas de anti falsificação originários de celulose nanocristalina.

4 Conclusões e perspectivas futuras

O objetivo principal deste trabalho prende-se com a produção de membranas compósitas de celulose nanocristalina com adição de hidroxipropilcelulose, de forma a que este reforço melhore a flexibilidade de membranas de CNC mantendo a sua coloração estrutural típica, se obtidas da auto-organização das nanopartículas numa suspensão aquosa liotrópica de CNC.

A CNC produzida foi analisada por diversas técnicas de caracterização tais como, IV-TF, análise elementar, DRX, MFA, termogravimetria, afim de caracterizar as nanopartículas produzidas e verificar a produção de fibras de celulose com dimensões na nanoescala conferindo a eficiência do método de hidrólise ácida efetuada. Estas análises permitiram concluir que a CNC apresenta uma forma tipo bastonete com dimensões de $164 \pm 54\text{nm}$ e $42 \pm 10\text{ nm}$ de comprimento e largura, respetivamente.

As CNC obtidas apresentam um índice de cristalinidade de 86% comparativamente mais elevado que a matéria prima que lhe deu origem, celulose microscristalina (índice de 76%). Esta diferença é devido à remoção das regiões amorfas das CNC por hidrólise ácida originando o IC superior das CNC.

Posteriormente, foi avaliada a existência da auto-organização das CNCs na fase anisotrópica nemática quiral, verificada nas suspensões aquosa de CNC pelo aparecimento de uma fase birrefringente. Elaborou-se o diagrama de fase anisotrópica em função do conteúdo de sólido na suspensão e observou-se que a sua fração anisotrópica aumentava com o aumento da concentração de CNC. No entanto, para valores de 6,5% p/p de CNC uma fração anisotrópica de 100% foi obtida indicando que mais tempo de relaxação deveria ser utilizado.

Misturas compósitas de CNC/HPC foram obtidas por adição de HPC à suspensão de CNC, em diferentes rácios, tais que HPC 10%, 20%, 30%, 40%, 50% p/p em relação à CNC. As membranas obtidas a partir destas suspensões foram conseguidas pela técnica de evaporação de solvente. E caracterizadas por IV-TF, DRX, MFA, MOP e MEV. Foram também analisadas por espectroscopia UV-VIS-NIR e ensaios mecânicos (tração).

As membranas compósitas de CNC com concentrações de HPC de 10, 20, 30, 40 e 50% foram então estudadas macroscopicamente, quimicamente e estruturalmente, por espectroscopia de UV-VIS-NIR e por MEV e também por termogravimetria. A nível químico (IV-TF) observa-se que as membranas compósitas possuíam bandas de vibrações de ligações químicas idênticas às obtidas para a CNC e HPC. Estruturalmente (DRX), o difratograma da membrana compósita de CNC com 50% de HPC apresenta picos estruturais das CNC como da HPC. Estas duas análises demonstraram a presença do reforço na matriz. Os ensaios térmicos efetuados às membranas de CNC e de CNC/HPC com os rácios estudados, pode constatar-se a degradação das membranas compósitas ocorre a temperaturas ligeiramente mais elevadas (cerca $15\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Obtiveram-se membranas com coloração estrutural desde tons avermelhados até ausência de coloração verificada macroscopicamente. O gradiente de cores observado foi notório, sendo que progredia de tons avermelhados até perder a cor. Os resultados de reflexão adquiridos por espectroscopia de UV-VIS-NIR revelaram que a reflexão das membranas que aparentemente não tinha cor (fora da região do visível) era da ordem dos comprimentos de onda do infravermelho próximo, verificando-se que maiores concentrações de HPC no sistema compósito originam maiores comprimentos de onda

refletidos. A introdução do reforço na matriz de CNC provoca um aumento do passo e consequentemente um aumento nos comprimentos de onda refletidos. O aumento do comprimento do passo foi constatado também por imagens MEV, as quais indicam que a introdução de hidroxipropilcelulose não modificou a organização estrutural característica de membranas produzidas da auto-organização da CNC na fase nemática quiral e fixadas nestes materiais sólidos.

Uma outra série de membranas de CNC/HPC com iguais raios de HPC (10, 20, 30, 40 e 50% p/p) foi obtida e observada macroscopicamente e em MOP. Nesta série membranas com até 20% p/p de HPC apresentam reflexão na zona visível do espectro eletromagnético da luz. Também foi possível observar que a luz polarizada circular à direita era transmitida, principalmente no centro da membrana. Observou-se que a luz sob o efeito de polarização circular à esquerda é refletida e é transmitida sob polarização circular à direita. Este efeito é da responsabilidade das CNC presentes no sistema composto, já que estas auto-organizam-se numa fase nemática quiral com vetor diretor com rotação esquerda fixa no material sólido aquando a evaporação do solvente, uma vez que a luz sob o efeito de polarização circular à esquerda é refletida e é transmitida sob polarização circular à direita.

Por último, realizaram-se ensaios mecânicos às membranas produzidas, para determinar a elasticidade adquirida pela introdução do reforço. Os ensaios revelaram-se pouco conclusivos uma vez que as amostras são pouco espessas e quebradiças sendo difícil o seu manuseamento. Porém, macroscopicamente, é notório o aumento da flexibilidade das membranas compósitas face às membranas de CNC.

Ainda que os comprimentos de onda máximos refletidos pelas membranas compósitas apresentadas se situem, na sua grande maioria, fora da região do visível, estas poderiam ser utilizadas em sistemas de elevada segurança desde que o objeto fosse plano e pouco flexível. Assim a verificação da autenticidade do produto teria de ser efetuada com recurso a um equipamento externo. Este tipo de segurança dota o produto de características óticas ativas, as quais não seriam visíveis a olho nu e, portanto, impercetíveis.

Apesar de todo o trabalho desenvolvido neste estudo muito há ainda a fazer e que pode melhorar o entendimento da presença da HPC no sistema composto tais como a realização de ensaios mecânicos com diferentes parâmetros e desenvolvimento de um método eficaz de colocação da amostra nas garras do aparelho de forma a evitar o escorregamento das membranas assim como realizar novos ensaios mecânicos de tração. Da mesma forma seria interessante medir as durezas do produto composto.

Futuramente, seria interessante estudar a cor das membranas de CNC/HPC partindo de uma suspensão mais concentrada de CNC (por exemplo 4,5 % p/p). Desta forma iríamos reduzir o passo do colostérico da membrana de CNC e possivelmente conserva-lo na região do visível em toda a série de membranas de CNC/HPC.

5 Referências

- [1] E. Impact, *Trade in Counterfeit and Pirated Goods*. 2016.
- [2] E. L. Prime and D. H. Solomon, "Australia's plastic banknotes: Fighting counterfeit currency," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 49, no. 22, pp. 3726–3736, 2010.
- [3] Y. P. Zhang, "Anti-counterfeiting method using synthesized Nanocrystalline Cellulose Taggants," McGill University, 2012.
- [4] Banco Central Europeu, "Novas notas," *Apresentação da nota de €5 da série "Europa,"* 2013. [Online]. Available: <http://www.novas-notas-de-euro.eu/Notas-de-euro/Elementos-de-seguranca/TOCAR/NOVA-NOTA-DE-5>. [Accessed: 15-Jan-2018].
- [5] D. Klemm *et al.*, "Nanocelluloses: A new family of nature-based materials," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 50, no. 24, pp. 5438–5466, 2011.
- [6] J. Pan, W. Hamad, and S. K. Straus, "Parameters affecting the chiral nematic phase of nanocrystalline cellulose films," *Macromolecules*, vol. 43, no. 8, pp. 3851–3858, 2010.
- [7] J. P. F. Lagerwall *et al.*, "Cellulose nanocrystal-based materials: From liquid crystal self-assembly and glass formation to multifunctional thin films," *NPG Asia Mater.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–12, 2014.
- [8] A. F. Martins, "Os cristais líquidos," *Independent*, vol. 7, p. 25, 1991.
- [9] J. P. F. Lagerwall and G. Scalia, "A new era for liquid crystal research: Applications of liquid crystals in soft matter nano-, bio- and microtechnology," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 12, no. 6, pp. 1387–1412, 2012.
- [10] A. P. C. Almeida, J. P. Canejo, S. N. Fernandes, C. Echeverria, P. L. Almeida, and M. H. Godinho, "Cellulose-Based Biomimetics and Their Applications," *Adv. Mater.*, vol. 1703655, p. 1703655, 2018.
- [11] J. P. Canejo, N. Monge, C. Echeverria, S. N. Fernandes, and M. H. Godinho, "Cellulosic liquid crystals for films and fibers," *Liq. Cryst. Rev.*, vol. 5, no. 2, pp. 86–110, 2017.
- [12] E. Drioli, "Encyclopedia of Membranes," in *Encyclopedia of Membranes*, E. Drioli and L. Giorno, Eds. Rende, Italy: Springer International Publishing, 2016.
- [13] Wadood Y. Hamad, "Cellulose Nanocrystals," in *Cellulose Nanocrystals Properties, Production, and Applications*, B. Christian V. Stevens—Faculty of Bioscience Engineering, Ghent University, Ghent, Ed. Vancouver, Canada: John Wiley & Sons Ltd, 2017, p. 326.
- [14] M. H. Godinho, D. G. Gray, and P. Pieranski, "Revisiting (hydroxypropyl) cellulose (HPC)/water liquid crystalline system," *Liq. Cryst.*, vol. 44, no. 12–13, pp. 2108–2120, 2017.
- [15] B. Frka-Petesic, G. Guidetti, G. Kamita, and S. Vignolini, "Controlling the Photonic Properties of Cholesteric Cellulose Nanocrystal Films with Magnets," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 32, pp. 1–7, 2017.
- [16] A. G. Dumanli *et al.*, "Digital Color in Cellulose Nanocrystal Films," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 15, pp. 12302–12306, 2014.
- [17] J. P. Borges, M. H. Godinho, A. F. Martins, D. F. Stamatialis, M. N. De Pinho, and M. N. Belgacem, "Tensile Properties of Cellulose Fiber Reinforced Hydroxypropylcellulose Films,"

- Polym. Compos.*, vol. 25, no. 1, pp. 102–110, 2004.
- [18] S. N. Fernandes *et al.*, “Structural color and iridescence in transparent sheared cellulosic films,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 214, no. 1, pp. 25–32, 2013.
 - [19] N. M. Julkapli and S. Bagheri, “Progress on nanocrystalline cellulose biocomposites,” *React. Funct. Polym.*, vol. 112, pp. 9–21, 2017.
 - [20] B. Vollick, P.-Y. Kuo, H. Thérien-Aubin, N. Yan, and E. Kumacheva, “Composite Cholesteric Nanocellulose Films with Enhanced Mechanical Properties,” *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 2, pp. 789–795, Jan. 2017.
 - [21] F. Nan *et al.*, “Enhanced Toughness and Thermal Stability of Cellulose Nanocrystal Iridescent Films by Alkali Treatment,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 10, pp. 8951–8958, 2017.
 - [22] M. Gu, C. Jiang, D. Liu, N. Prempeh, and I. I. Smalyukh, “Cellulose Nanocrystal/Poly(ethylene glycol) Composite as an Iridescent Coating on Polymer Substrates: Structure-Color and Interface Adhesion,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 47, pp. 32565–32573, 2016.
 - [23] K. Yao, Q. Meng, V. Bulone, and Q. Zhou, “Flexible and Responsive Chiral Nematic Cellulose Nanocrystal/Poly(ethylene glycol) Composite Films with Uniform and Tunable Structural Color,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 28, pp. 1–8, 2017.
 - [24] Y. P. Zhang, V. P. Chodavarapu, A. G. Kirk, and M. P. Andrews, “Nanocrystalline cellulose for covert optical encryption,” vol. 6, 2012.
 - [25] C. Chindawong and D. Johannsmann, “An anisotropic ink based on crystalline nanocellulose: Potential applications in security printing,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, no. 22, 2014.
 - [26] R. Bardet, F. Roussel, S. Coindeau, N. Belgacem, and J. Bras, “Engineered pigments based on iridescent cellulose nanocrystal films,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 122, pp. 367–375, 2015.
 - [27] N.-M. Park *et al.*, “Electroluminescent nanocellulose paper,” *Mater. Lett.*, vol. 196, pp. 12–15, 2017.
 - [28] S. Shang, Q. Zhang, H. Wang, and Y. Li, “Fabrication of magnetic field induced structural colored films with tunable colors and its application on security materials,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 485, pp. 18–24, 2017.
 - [29] Y. D. He *et al.*, “Biomimetic Optical Cellulose Nanocrystal Films with Controllable Iridescent Color and Environmental Stimuli-Responsive Chromism,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 6, pp. 5805–5811, 2018.
 - [30] B. Frka-Petescic, G. Guidetti, G. Kamita, and S. Vignolini, “Controlling the Photonic Properties of Cholesteric Cellulose Nanocrystal Films with Magnets,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 32, 2017.
 - [31] D. Gaspar *et al.*, “Nanocrystalline cellulose applied simultaneously as the gate dielectric and the substrate in flexible field effect transistors,” *IOPscience*, vol. 094008, 2014.
 - [32] R. V. Pontes, “Cellulose Nanorods in Liquid Crystalline Elastomers for Improved Actuators,” Universidade Nova de Lisboa, 2014.
 - [33] X. M. Dong, “Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose,” *Cellulose*, vol. 5, pp. 19–32, 1998.
 - [34] S. N. Fernandes *et al.*, “Mind the Microgap in Iridescent Cellulose Nanocrystal Films,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 2, pp. 1–7, 2017.

- [35] L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin, and C. M. Conrad, "An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer," *Text. Res. J.*, vol. 29, no. 10, pp. 786–794, 1959.
- [36] S. Park, J. O. Baker, M. E. Himmel, P. A. Parilla, and D. K. Johnson, "Cellulose crystallinity index : measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance," pp. 1–10, 2010.
- [37] N. Fittipaldi *et al.*, "Bacterial cellulose nanocrystals produced under different hydrolysis conditions : Properties and morphological features," vol. 155, pp. 425–431, 2017.
- [38] P. Wang, W. Y. Hamad, and M. J. MacLachlan, "Structure and transformation of tactoids in cellulose nanocrystal suspensions," *Nat. Commun.*, vol. 7, no. May, pp. 1–8, 2016.
- [39] J.-F. Revol, H. Bradford, J. Giasson, R. H. Marchessault, and D. G. Gray, "Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 14, no. 3, pp. 170–172, 1992.
- [40] C. Honorato-Rios, A. Kuhnhold, J. R. Bruckner, R. Dannert, T. Schilling, and J. P. F. Lagerwall, "Equilibrium Liquid Crystal Phase Diagrams and Detection of Kinetic Arrest in Cellulose Nanocrystal Suspensions," *Front. Mater.*, vol. 3, no. May, pp. 1–13, 2016.
- [41] L. Onsager, "The effects of shape on the interaction of colloidal particules," *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, vol. 51, no. 4, pp. 627–659, Dec. 1949.
- [42] R. M. Parker *et al.*, "The Self-Assembly of Cellulose Nanocrystals: Hierarchical Design of Visual Appearance," *Adv. Mater.*, vol. 1704477, p. 1704477, 2017.
- [43] R. J. Samuels, "Solid-state Characterization of the Structure and Deformation Behavior of Water-Soluble Hydroxypropylcellulose *," *J. Polym. Sci.*, vol. 7, no. September 1968, pp. 1197–1258, 1969.
- [44] N. Takashi, T. Kiyofumi, and N. Katsuhiko, "Elastic modulus of the crystalline regions of cellulose polymorphs," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 33, no. 11, pp. 1647–1651, Mar. 1995.

Elementos óticamente variáveis para sistemas de anti falsificação originários de celulose nanocristalina.

6 Anexos

6.1 Caracterização das membranas de CNC e CNC/HPC

A espectroscopia do infravermelho da transformada de Fourier (em inglês IV-TF - Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) foi efetuada com refletância total atenuada (em inglês ATR- *attenuated total reflectance*) equipado com um cristal único (SmartiTR) no espectrómetro Thermo Nicolet 6700. O espectro foi adquirido sob as seguintes condições: ângulo de incidência de 45°, numa gama de número de onda compreendida entre os 4000-550 cm⁻¹ e a temperatura ambiente.

A análise estrutural da MCC, CNCs, CNC/HPC e HPC foi realizada por difração de raio-x (XRD, PANalytical, modelo X'Pert Pro) numa geometria de Bragg-Brentano com radiação CuK α (λ =1,5406 Å) a 45 KV e 40 mA. O aparelho está equipado com detector X'Celerator. Os difratogramas foram obtidos com um passo de 0,0501° numa amplitude angular 2 θ de 5-40°.

A análise elementar foi realizada no Laboratório Requisite (dentro da FCT-UNL) com o analisador químico Flash EA 1112 CHNS da Thermo Finnigan-CE Instruments.

A termogravimetria das amostras de MCC, CNC e membranas compósitas de CNC/HPC foi efetuada com um analisador térmico simultâneo (TGA-DSC STA 449 F3 Jupiter) para um intervalo de temperaturas de 20-550°C a 10°C/min numa atmosfera de azoto. Utilizou-se cerca de 8mg de cada amostra.

Análise espectrofotometria em UV/VIS/IV (PerkinElmer Lambda 950) foi realizada em modo de reflexão com esfera integradora, num intervalo de comprimentos de onda dos 200 aos 2500 nm, abrangendo desde o ultra-violeta até ao infra-vermelho próximo.

Os ensaios de tração foram executados na máquina de testes universais Rhometric Scientific (Minimat Firmware Version 3.1). Cada provete tinha aproximadamente 15x6 mm e foram realizados vários ensaios por membrana compósita. O tratamento dos dados gráficos foi efetuado através do programa *OriginPro 9.1*.

6.2 Medições de Comprimentos e larguras das CNCs

Para determinar o comprimento e largura das CNC foram efetuadas 180 medições para cada uma das dimensões, tal como apresentado na

Tabela 6.1 Medições dos comprimentos e larguras retirados das imagens de MFA.

		CNC																			
		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p	q	r	Comprimentos (nm)	Larguras (nm)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
1	442	159	183	139	183	180	165	141	126	201	97	101	141	262	128	134	127	151	134		
2	163	148	219	204	197	161	264	127	173	187	187	121	178	324	75	137	237	162	136		
3	168	161	262	134	125	183	139	199	114	170	155	105	125	164	132	172	141	110			
4	238	160	173	203	177	110	167	214	157	142	111	123	126	131	230	131	177	152			
5	225	152	90	154	161	238	136	245	204	169	117	155	179	144	125	164	117	271			
6	247	137	197	288	134	255	171	175	149	114	111	94	152	118	228	122	114	159			
7	194	259	188	125	161	102	175	173	154	161	162	155	218	121	137	88	131	112			
8	252	199	112	156	198	140	18	92	201	155	162	168	289	168	186	165	123	124			
9	179	180	130	103	217	142	198	178	149	159	179	146	90	174	162	308	211	171			
10	157	116	151	131	152	153	180	199	107	210	147	104	138	129	102	162	103	414			
1	30	49	33	45	43	38	61	33	46	35	24	42	55	54	43	28	28	35			
2	94	39	47	38	40	44	52	71	43	49	37	52	33	49	61	23	46	35			
3	53	31	37	49	55	44	50	43	35	47	49	27	41	48	54	41	32	26			
4	56	28	49	58	51	39	34	43	33	31	33	45	33	46	46	49	73	38			
5	35	46	50	35	44	36	46	44	36	41	49	26	45	34	55	46	39	43			
6	38	42	44	52	27	49	43	35	34	44	26	41	44	31	37	55	32	50			
7	44	48	32	49	36	45	29	31	32	67	40	43	47	34	43	28	47	37			
8	43	51	40	37	25	38	39	49	29	54	34	41	39	46	24	49	26	37			
9	56	65	50	45	44	30	43	55	38	49	37	30	46	32	31	41	32	40			
10	52	37	30	55	46	35	42	49	51	34	53	49	46	36	53	64	34	69			

6.3 Fase líquida cristalina

Apresentam-se de seguida, os valores obtidos na medição da fração anisotrópica de cada concentração de CNC.

Tabela 6.2 Tabela com os resultados da fração volúmica anisotrópica calculada para as suspensões aquosas de CNC de 2,5 a 8,5% p/p

<i>[CNC]</i>	<i>Volume total (cm)</i>	<i>Fração anisotrópica (cm)</i>	<i>% anisotrópica</i>
2,5	4,1	0,7	18,4
3,0	5,0	1,9	38,7
4,5	4,1	2,9	71,1
5,5	5,4	5,3	97,8
6,5	-	-	100,0
8,5	-	-	100,0